ÜBER

DIE LICHTELEKTRISCHE ERMÜDUNG DES ZINKS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ROSTOCK

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

VORGELEGT

VON

ERICH ULLMANN

AUS DRESDEN.

LEIPZIG,

JOHANN AMBROSIUS BARTH

1910.

Von der Philosophischen Fakultät der Universität Rostock genehmigt am 12. Januar 1910.

Referent: Prof. Dr. Heydweiller.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalt.

		Seite
§ 1.	Einleitung	1
§ 2.	Allgemeine Versuchsanordnung	4
§ 3.	Bearbeitung der Plattenoberfläche	8
§ 4.	Gefäßeinfluß	10
§ 5.	Nichteinfluß des Lichtes	15
§ 6.	Untersuchung der auf die lichtelektrische Ermüdung des Zinks wirkenden Einflüsse	20
	a) Temperatureinfluß	20
	b) Ozoneinfluß	21
	c) Weitere Ermüdungsursache beim Zink	29
§ 7.	Lichtelektrische Ermüdung und Kontaktpotential	41
§ 8.	Zusammenfassung der Resultate	46

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551526_0026

§ 1. Einleitung.

Schon bei der Entdeckung der lichtelektrischen Erscheinungen zeigte sich, daß die Empfindlichkeit der bestrahlten Körper im Laufe der Zeit abnimmt[1]), eine Erscheinung, welche später als lichtelektrische Ermüdung bezeichnet worden ist. Die Ursache dieser Erscheinung suchte man vielfach in einer direkten Wirkung des Lichtes[2]), eventuell im Zusammenhang mit gleichzeitiger Ausbildung elektrischer Doppelschichten[3]), oder in Korrosion der Oberflächen oder auch in Oxydation, obwohl sich letztere schon bald nach der ersten Feststellung der Ermüdung als primär unwirksam herausgestellt hatte.[4]) Die Widerlegung nicht nur der Oxydation, sondern auch des Lichtes als Ermüdungserreger lieferte dann Hr. Hallwachs.[5]) Bestätigungen für dessen Untersuchungen ergaben Arbeiten der Herren Bergwitz[6]) und Dember[7]), während Hr. Aigner[8]) neuerdings wiederum eine Ermüdungswirkung des Lichtes festgestellt zu haben glaubte. Er führte seine Versuche am Zink

1) W. Hallwachs, Wied. Ann. **33.** p. 308. 1888.

2) H. Buisson, Compt. rend. **130.** p. 1298. 1900 u. Ann. de chim. et phys. (7) **24.** p. 320—398; E. v. Schweidler, Wiener Ber. **112,** IIa. p. 974. 1903; H. Kreusler, Ann. d. Phys. **6.** p. 404. 1901; E. Ladenburg, Ann. d. Phys. **12.** p. 558. 1903.

3) P. Lenard, Ann. d. Phys. **8.** p. 196. 1902.

4) W. Hallwachs, Wied. Ann. **37.** p. 667. 1889.

5) W. Hallwachs, Physik. Zeitschr. **5.** p. 489. 1904; Ber. d. math. phys. Klasse d. Kgl. Sächs. Gesellsch. d. Wissensch. zu Leipzig **58.** p. 341. 1906; Ann. d. Phys. **23.** p. 459. 1907.

6) K. Bergwitz, Physik. Zeitschr. **8.** p. 373. 1907.

7) H. Dember, Physik. Zeitschr. **9.** p. 188. 1908.

8) F. Aigner, Wiener Ber. **125,** IIa. p. 1488. 1906.

aus, während Hr. Hallwachs hauptsächlich mit Kupfer und Platin gearbeitet, allerdings auch bestätigende Versuche am Zink von Hrn. Potzger[1]) herangezogen hatte.

Da die Frage nach der Wirkung des Lichtes als Ermüdungsursache von prinzipieller Bedeutung ist, mußten die Versuche des Hrn. Aigner im einzelnen einer Nachprüfung unterzogen werden, welche zu dem Ergebnis führte, daß dessen Schlüsse nicht zutreffen, ein Lichteinfluß bei der lichtelektrischen Ermüdung des Zinks nicht besteht. Damit wurde dann eine allgemeinere Untersuchung über die lichtelektrische Ermüdung des Zinks verknüpft. Wenn auch an und für sich dieser Körper für die Feststellung der interessanteren Ermüdungsursachen sehr ungeeignet ist, weil bei ihm chemische Veränderungen an der Oberfläche bedeutenderen Einfluß gewinnen, die z. B. bei Kupfer ganz zurücktreten bzw. zu lichtelektrisch eher empfindlicheren Körpern führen, so bietet doch gerade die eingehendere Untersuchung für so verschiedene Metalle wie Kupfer und Zink die beste Orientierung.

Noch einen weiteren Widerspruch mit früheren Untersuchungen hatte Hr. Aigner erhalten; er konnte nämlich den von Hrn. Hallwachs gefundenen Gefäßeinfluß[2]) bei seinen Untersuchungen nicht bekommen.[3]) Dies wurde ebenfalls überprüft und auch bei Zink der Gefäßeinfluß einwandfrei festgestellt.[4])

Es ergab sich ferner, daß das Wasser bei Zink, im Gegensatz zu Kupfer, eine Hauptermüdungsursache bildet und daß diese Wirkung in gleicher Stärke eintritt, wenn statt mit feuchter Luft mit feuchtem Wasserstoff gearbeitet wird, so daß diese Wirkung des Wassers nichts mit Oxydation zu tun hat. Ihren Mechanismus näher aufzuklären, muß späteren Arbeiten überlassen bleiben. Weiterhin zeigen die vorliegenden Versuche, daß in einem mit trockener Luft gefüllten kleineren Gefäß die lichtelektrische Wirkung einer Zinkplatte zunächst

1) W. Hallwachs, Ber. d. math.-phys. Klasse d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig **58**. p. 344. 1906; Ann. d. Phys. **23**. p. 493. 1907.

2) W. Hallwachs, Physik. Zeitschr. **5**. p. 489. 1904.

3) F. Aigner, Wiener Ber. **125**, IIa. p. 1492. 1906.

4) Inzwischen hat Hr. H. Beil im hiesigen Institut einen ganz analogen Gefäßeinfluß auch für das Kontaktpotential festgestellt.

ansteigt, um auf die Dauer allmählich einer sehr langsamen Abnahme der Empfindlichkeit Platz zu machen. Ein solches Verhalten war auch beim Kupfer gefunden und auf Gasabsorption zurückgeführt worden; das Zink verhält sich hierin analog wie das Kupfer. Auch der anfängliche Anstieg wurde früher bei Kupfer beobachtet[1]) und zunächst dem Ansteigen des Kontaktpotentials als wahrscheinlichster Ursache zugeschrieben. Ähnliches ließe sich vielleicht auch für Zink vermuten, wenn auch in beiden Fällen die Sache so liegen kann, daß der in Gefäßen eintretende Anstieg der lichtelektrischen Wirkung und der des Kontaktpotentials derselben Ursache verdankt werden, ohne daß der erstere die Folge des letzteren bildet. Für letztere Auffassung mußte man sich entscheiden, weil die Kontaktpotentialvariationen, obwohl sie beim Zink sehr viel größer wie beim Kupfer sind, trotzdem auch bei ersterem im allgemeinen nur geringfügigen Einfluß auf die Variationen der lichtelektrischen Empfindlichkeit haben. Es geht dies insbesondere daraus hervor, daß die Verschiedenheit des Einflusses von Schaben und Schmirgeln der Oberflächen beim Kontaktpotential im umgekehrten Sinne verläuft wie bei der lichtelektrischen Wirkung, und daß chemisch reines Zink von äußeren Einflüssen hinsichtlich des Kontaktpotentials viel weniger geändert wird wie gewöhnliches Zink, während für die lichtelektrische Wirkung beinahe kein Unterschied besteht.

Die oben erwähnten Versuche in verschiedenen Gasen, zu denen sich außer den bereits genannten noch Kohlensäure gesellte, ergaben eine nach den bisherigen Untersuchungen in solcher Größe nicht zu erwartende Verschiedenheit der lichtelektrischen Anfangsempfindlichkeit in den verschiedenen Gasen, deren Hervortreten vermutlich durch die Schnelligkeit des benutzten Umfüllverfahrens bedingt wird.

Die in analoger Weise wie in trockener Luft auch in Wasserstoff und Kohlensäure ausgeführte Untersuchung des Zinks ergab einen im wesentlichen gleichen Anstieg der lichtelektrischen Wirkung wie in ersterer, während nach vorheriger Einwirkung des betreffenden Gases in feuchtem Zustande ein

1) W. Hallwachs, Ber. d. math.-phys. Kl. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig **58**. p. 362. 1906; Ann. d. Phys. **23**. p. 482. 1907.

Wiederanstieg nur in Luft und Wasserstoff stattfindet, er jedoch in Kohlensäure durch einen anderen Prozeß überlagert wird.

Die im vorstehenden skizzierte Untersuchung wurde auf Anregung von Hrn. Geheimrat Hallwachs im physikalischen Institut der Technischen Hochschule zu Dresden ausgeführt.

§ 2. Allgemeine Versuchsanordnung.

Meßzelle. Zur Messung der lichtelektrischen Entladung diente eine Meßzelle von folgender Beschaffenheit (vgl. Fig. 1).

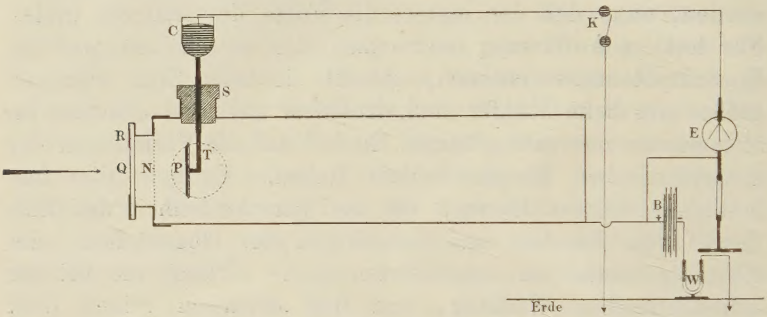

Fig. 1.

Die zu untersuchende Platte saß im Innern eines horizontal und isoliert aufgestellten zylindrischen, auf der einen Seite offenen Gefäßes aus Weißblech [1]) von 6 cm Durchmesser und 24 cm Länge, an das ein Tubus seitlich angesetzt war, welcher einen Schellackstopfen *S* trug. Durch diesen war ein Messingstab *T*, in einem Messingröhrchen vertikal drehbar, durchgeführt, dessen unteres Ende einen Messingrahmen besaß, welcher, mit zwei Anschlägen und einer kleinen Stellfeder versehen, die zu untersuchende kreisrunde Platte *P* von 31 mm Durchmesser hielt. Über das offene Ende des Blechzylinders ließ sich eine Art Blechdeckel schieben, welcher sowohl das

1) Da die Versuche auch dazu dienen sollten, den von Hrn. Aigner erhaltenen Lichteinfluß zu überprüfen, mußten die Zellen den Aignerschen, soweit deren Dimensionen aus den gemachten Angaben und Skizzen (Wiener Ber. 125, IIa. p. 1485. 1906) ersichtlich waren, in der Form möglichst angepaßt werden.

aufgelötete Netz *N*, als auch das aufgekittete, durch eine Blende *R* abgesperrte Quarzfenster *Q* trug. Letzteres besaß eine Dicke von 3 mm und stand 15 mm vom Netz, dieses 20 mm von der Platte *P* ab. Zur Vermeidung von Reflexion an den Gefäßwänden waren die Innenseiten der Zelle mit schwarzem Mattlack bestrichen. Gefäß und Netz standen mit dem positiven Pol einer Akkumulatorenbatterie *B* von 120 Volt in Verbindung, deren elektromotorische Kraft in Abständen von 4 Wochen auf ihre Konstanz hin nach der Kompensationsmethode mit einem Westonelement geprüft wurde. Die oberen Enden des Plattenträgers *T* ließen sich mittels Quecksilberkontakt *C* mit einer durch Schellackstützen isolierten Meßleitung verbinden, welche, im Innern von 7×7 cm geerdeten Weißblechröhren[1]) mit abnehmbarem Deckel verlaufend, nach dem Elektrometer *E* führte, bzw. durch einen Quecksilberkontakt *K* an die Erdleitung angeschlossen werden konnte. Der negative Pol der Akkumulatorenbatterie *B* lag unter Zwischenschaltung eines Hittorfschen Widerstandes *W*, der aus einem mit einer gesättigten Lösung von Jodcadmium in Amylalkohol gefüllten U-Rohr mit Cadmiumelektroden bestand, an Erde.

Elektrometer. Als Elektrometer diente ein Aluminiumblattelektroskop, dessen Hülle mit dem positiven Pol der oben erwähnten Akkumulatorenbatterie dauernd in Verbindung stand, so daß die Blättchen, an Erde gelegt, bereits divergierten, wodurch die Beobachtung erleichtert, empfindlicher und exakter gemacht wurde. Das Elektroskop umgab eine von ihm isolierte, geerdete Hülle, welche aus einem Zinkblechkasten bestand und das verstellbare Ablesemikroskop für eines der Aluminiumblättchen trug; die Vergrößerung war 75, das Okularmikrometer hatte 100 Skt. Die Fenster des Elektroskops erhielten eine Drahtnetzbelegung, wodurch die Blättchen vollständig metallisch eingehüllt waren. Dem Objektive des Mikroskops gegenüber befand sich ein Glasfenster, durch welches das Licht einer in 5 m Abstand aufgestellten und mit einem parabolischen Blendschirm versehenen Auerlampe eindrang. Einem Volt ent-

1) W. Hallwachs, Ber. d. math.-phys. Kl. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig **58**. p. 354. 1906; Ann. d. Phys. **23**. p. 473. 1907.

sprach ein Ausschlag von 5,0 Skt. Zur Erzeugung passender und genügend langsamer Ausschläge diente ein an die Meßleitung angeschlossener, variabler Kondensator. Dieser bestand aus mehreren Weißblechplatten, welche sich, von Paraffin vollständig umgossen, zwischen geerdeten gleichgroßen Metallplatten im Innern eines geerdeten Blechkastens befanden. Durch Variation der verwendeten Plattenzahl ließ sich die Kapazität, den jeweiligen Versuchsbedingungen entsprechend, einstellen.

Lichtquelle. Zur Erzeugung des ultravioletten Lichtes wurde eine Gleichstrombogenlampe (Hefner-Alteneck'sche Kontaktlampe) verwendet, deren Räderwerk sich in Vaselinöl befand, und die, mit einer Bogenspannung von 55 Volt bei 13 Amp. brennend, wie Hr. Hallwachs[1]) gezeigt hat, für lichtelektrische Messungen besonders geeignet ist. Der vorherige Versuch, eine Wechselstrombogenlampe (Projektionslampe für 30 Amp.) zum konstanten Brennen zu bringen, führte nicht zum Ziel, vielmehr zeigten sich bei hintereinander unter sonst gleichen Versuchsbedingungen aufgenommenen Beobachtungen Schwankungen bis zu 30 Proz.

Lichtkontrolle. Um die Konstanz der ultravioletten Strahlung der Bogenlampe kontrollieren zu können, wurde in angemessener Entfernung (40 cm), in gleicher Höhe wie die Meßzelle, eine weitere lichtelektrische Zelle aufgestellt. Diese war von der Form, welche in Fig. 2 dargestellt ist.[2]) Sie bestand aus einem zylindrischen, durch ein Quarzfenster Q verschlossenen Metallgefäß von 62 cm^3 Luftinhalt. Auf einem Tischchen T darin, dessen Stiel in ein ins Gefäß hineinragendes Quarzrohr eingekittet war, wurde die in diesem Falle benutzte Platinplatte P in ähnlicher Weise wie in der oben beschriebenen Meßzelle festgehalten. Der Platte gegenüber war in 4 mm Entfernung ein mit einem Messingring versehenes und mit dem Gefäß leitend verbundenes Drahtnetz N angebracht. Das Gefäß dieser Kontrollzelle bestand aus Messing. Bei einigen späteren Versuchen kam auch eine Meßzelle zur Anwendung, welche,

1) W. Hallwachs, Physik. Zeitschr. 5. p. 490. 1904.

2) W. Hallwachs, Ber. d. math.-phys. Kl. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig 58. p. 353. 1906; Ann. d. Phys. 23. p. 472. 1907.

der beschriebenen im allgemeinen gleichend, für besondere Zwecke einen Ansatzstutzen *A* und einen Schliff *S* hatte und aus Stahl war. Im vorliegenden Falle, an der Kontrollzelle, ist bei *A* und *S* die Gefäßwand als nicht unterbrochen zu denken. Der aus der Zelle herausragende Stiel stand mit den Blättchen eines zweiten Aluminiumblattelektroskops, dessen Gehäuse an Erde lag, in Verbindung. Die Leitung zwischen

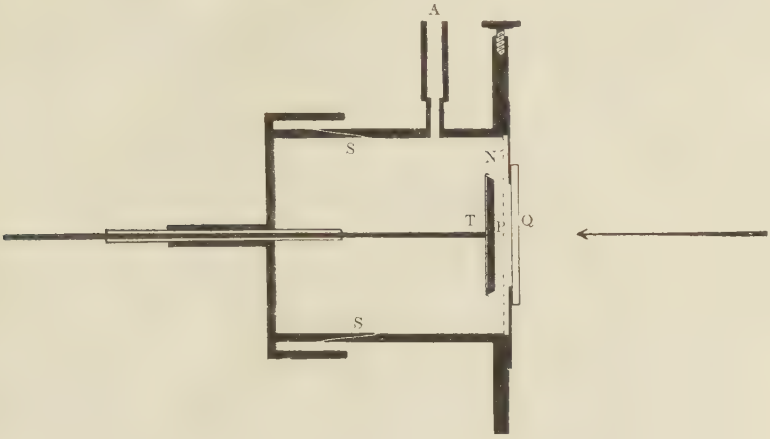

Fig. 2.

Kontrollzelle und Elektroskop war ebenfalls innerhalb elektrostatischer Blechschutzhüllen, durch Schellackstützen isoliert, geführt. In das eine der mit Drahtnetzbelegungen versehenen Elektroskopfenster war eine Skala eingeätzt, an welcher mittels Fernrohr der Gang eines der Elektroskopblättchen um bei allen Messungen gleiche 10 Skt. verfolgt wurde. Die in der Zelle zu belichtende Platinplatte hatte eine alte Oberfläche und war schon vor Monaten eingesetzt worden. Solche alten Platten ändern ihre lichtelektrische Empfindlichkeit nur sehr langsam.[1]) Die benutzte Platte war früher auf die Konstanz ihrer Empfindlichkeit hin untersucht worden und hatte innerhalb 10 Monaten eine Empfindlichkeitsabnahme von 10 Proz. gezeigt. Da es sich nun bei den vorliegenden Versuchen nur

1) W. Hallwachs, Ber. d. math.-phys. Kl. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig **58.** p. 366. 1906; Ann. d. Phys. **23.** p. 472. 1907.

um Versuchsdauern bis zu drei Tagen handelte, war diese Kontrollzelle als Lichtnormale ohne weiteres zu benutzen.

Empfindlichkeitsmessung. Mit der eben beschriebenen Versuchsanordnung gestaltete sich die Bestimmung der lichtelektrischen Empfindlichkeit folgendermaßen. Nach Aufhebung der Erdung der Meßleitung wurde die in der Meßzelle befindliche zu untersuchende Platte gleichzeitig mit der zum Vergleich dienenden Platinplatte der zuvor durch Bepinseln bis zur Normalanfangsstellung aufgeladenen Kontrollvorrichtung so lange belichtet, bis das Kontrollelektroskop den Rückgang um die erwähnten 10 Skt. vollendet hatte. Der alsdann erreichte Stand des Meßelektroskops, d. h. die Anzahl der durchlaufenen Skalenteile gab direkt die Empfindlichkeit an. Vorbedingung für diese Meßmethode war eine für beide Leitungen und Elektrometer gute Isolation, die sich als erfüllt erwies, indem erst in ca. 70 Min. ein Skalenteil Potentialabnahme durch Isolationsverlust eintrat, ein Betrag, welcher bei der Kürze der Zeit, die vom Aufheben der Erdleitung bis zum Ende der Empfindlichkeitsbestimmung (ca. 1 Min.) verging, nicht in Rechnung gezogen zu werden brauchte. Beginn und Ende der Belichtung wurde durch Aufziehen und Niederlassen eines Schirmes vom Beobachtungsplatze am Elektrometer aus bewirkt.

§ 3. Bearbeitung der Plattenoberfläche.

Bei den ersten Orientierungs- und Vorversuchen wurden die Platten, bevor sie einem Versuche unterworfen werden sollten, mit feinstem Schmirgelpapier (Hubert supérieur 0000 [1]) poliert. Für das relativ weiche Zink reichte indes diese Methode nicht hin, denn eine mikroskopische Untersuchung der Platten ergab ein Verschmieren ihrer Oberfläche. Ein solches ließ sich durch die Reinigung der Platten mit einem stählernen Dreikantschaber [2]) vermeiden, wobei zugleich auch die beim Schmirgeln auftretende starke Erwärmung erheblich geringer ausfiel. Daß dies Verfahren zugleich auch eine größere Empfindlichkeit, eine geringere Ermüdung sowie eine bessere Konstanz der Anfangswerte lieferte, zeigen die in Fig. 3 und

1) W. Hallwachs, Physik. Zeitschr. 5. p. 489. 1904; F. Aigner, Wiener Ber. 125, IIa. p. 1488. 1906.

2) H. Dember, Ann. d. Phys. 26. p. 407. 1908.

Tab. I zusammengestellten Versuche. Diese fanden an ein und derselben Zinkplatte unter sonst gleichen Versuchsbedingungen hintereinander derart statt, daß die Platte sofort nach

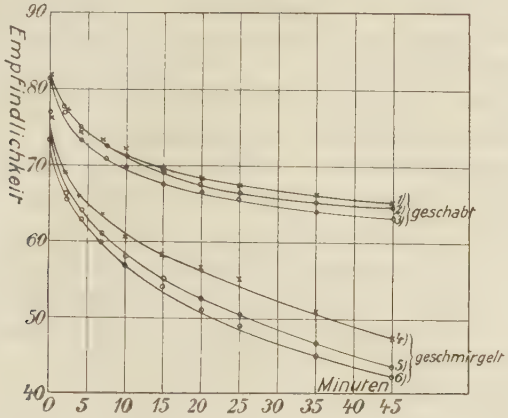

Fig. 3. Geschabtes und geschmirgeltes Zink.[1])

dem Schmirgeln bzw. Schaben in die mit gewöhnlicher Zimmerluft gefüllte verschlossene Meßzelle eingesetzt, ihre Empfindlichkeit bestimmt und deren zeitliche Abnahme verfolgt wurde.

Tabelle I.

Anfangsempfindlichkeit ein und derselben Zinkplatte	
a) *geschmirgelt*	b) *geschabt*
70,6	86,2
75,7	86,1
73,8	86,4
68,7	86,6
74,5	85,9
79,0	88,0
71,5	85,0
74,9	86,6
73,0	88,0
80,2	85,0
Mittlerer Wert 74,2	86,4
Schwankung ±8 Proz.	±2 Proz.

1) Ordinate beim Druck leider verkürzt!

Dabei ergibt sich, daß eine geschmirgelte Zinkplatte, wie Fig. 3 zeigt, bedeutend schneller ermüdet wie eine geschabte, daß erstere nach 45 Min. schon um ca. 40 Proz., letztere aber nur um etwa 20 Proz. ihres Anfangswertes zurückgegangen ist. Aller Wahrscheinlichkeit nach bringt der unvermeidlich eingeriebene Schmirgel und der den Schmirgel am Papier festhaltende Leim eine ermüdende Wirkung auf die Platte hervor, ganz abgesehen von dem sich störend geltend machenden Einfluß der Erwärmung, welchem wohl auch die starken Variationen der Anfangsempfindlichkeiten[1]) bei geschmirgelten Platten zuzuschreiben sind, die, wie aus Tab. I hervorgeht, bis zu ± 8 Proz. gegen ± 2 Proz. beim Schaben betragen.

Die vorstehenden Versuche ergeben unzweifelhafte Vorzüge für das Reinigen der Zinkplatten durch Schaben gegenüber dem Schmirgeln. Deshalb fand bei allen folgenden Versuchen die Vorbereitung der Oberflächen stets durch Schaben statt. Der Vergleich mit der Wirkung verschiedener Reinigungsmethoden auf das Kontaktpotential führt zu dem interessanten Ergebnis (vgl. H. Beil, Diss. Rostock 1909), daß dort die Verhältnisse insofern gerade umgekehrt liegen, als das Kontaktpotential von geschabten Zinkplatten nicht so hoch ausfällt, wie dasjenige von geschmirgelten. Dieses entgegengesetzte Verhalten könnte vielleicht einen Ansatzpunkt für das weitere Studium der Wirkungsweise der Reinigungsmethoden liefern, deren tiefere Erklärung es lebhaft anregt. In der vorliegenden Arbeit ist dies indessen nicht weiter verfolgt worden.

§ 4. Gefäßeinfluß.

Die Frage, ob bei der lichtelektrischen Ermüdung die Größe des Luftraumes, in welchem die Ermüdung stattfindet, von Einfluß ist, hat Hr. Aigner verneint; er hat den von Hrn. Hallwachs gefundenen Gefäßeinfluß nicht bekommen.

Gegen seine Versuchsanordnung machen sich nun von vornherein Bedenken geltend. Zunächst ist nichts von einer Kontrolle der Lichtstärke erwähnt, eine solche ist aber, um sichere Schlüsse ziehen zu können, unumgänglich nötig, um

1) F. Aigner, Wiener Ber. 125, IIa. p. 1500. 1906.

so mehr, als seine Versuchsdauern 2—24 Stunden betragen.[1]) Ferner ist die Wahl der Form der verglichenen Gefäße verschiedenen Volumens so getroffen, daß ein Gefäßeinfluß sich kaum zeigen kann. Sie bilden alle enge Zylinder von nur 6 cm Durchmesser, die sich nur durch ihre Länge (25—150 cm) unterscheiden.[2]) Für solche ist sowohl das Verhältnis von Oberfläche und Volumen wesentlich dasselbe, als auch kein beträchtlicher Stärkeunterschied der im Innern noch auftretenden Luftströmungen zu gewärtigen; andere Umstände kommen aber doch beim Gefäßeinfluß nicht in Frage.

Um den Gefäßeinfluß nachzuweisen, kamen die folgenden Versuche zur Ausführung, bei welchen man vor allen Dingen die Größenverschiedenheit der zu vergleichenden Gefäße beträchtlich wählte. Zur Anwendung gelangten eine Glasflasche von einem Liter, ein Glaskasten von 600 und ein Zimmer von $9{,}4 \cdot 10^4$ Litern Inhalt, erstere mit derselben Luft wie letzteres gefüllt, ferner der Vergleich der genannten mit Außenluft gefüllten Glasflasche mit dem freien Außenraum.

In diesen „Gefäßen" lagerten die anfangs frisch geschabten und in der Meßzelle (vgl. Fig. 1) lichtelektrisch gemessenen Zinkplatten während 15 Min. behufs Ermüdung, um dann nochmals lichtelektrisch bestimmt zu werden. Um von der speziellen Beschaffenheit der einzelnen Platten unabhängig zu sein, kamen drei derselben a, b, c zur Anwendung und wurden gegen die Gefäße permutiert. Der Transport der Platten zwischen dem Gefäß, in dem die Platten ermüdeten, und der Meßzelle geschah in einer kleinen Glasflasche und möglichst rasch (ca. 1 Min.). Zum Vergleich mit dem seinerzeit zuerst am Kupfer gefundenen Gefäßeinfluß[3]) diente eine Wiederholung der Versuche mit Kupferplatten. Die Resultate aller dieser Versuche sind in den Tabb. II, III, IV und V zusammengestellt.

1) Hr. Aigner setzt sogar seine Versuche zwei Monate fort und beobachtet alle 24 Stunden.

2) Vgl. auch W. Hallwachs, Ann. d. Phys. **23.** p. 459, Anm. 1, Absatz 4. 1907.

3) W. Hallwachs, Physik. Zeitschr. **5.** p. 489. 1904.

Tabelle II.

Zink. Ermüdungsdauer 15 Min.

Platte	Flasche = 10^3 cm³			Kasten = $6 \cdot 10^5$ cm³			Zimmer = $9{,}4 \cdot 10^7$ cm³		
	Empfindlichkeit vor der Ermüdung	Empfindlichkeit nach der Ermüdung	Prozentuale Ermüdung	Empfindlichkeit vor der Ermüdung	Empfindlichkeit nach der Ermüdung	Prozentuale Ermüdung	Empfindlichkeit vor der Ermüdung	Empfindlichkeit nach der Ermüdung	Prozentuale Ermüdung
a	86,1	63,1	26,7	84,0	57,8	30,1	88,6	52,5	37,2
b	86,0	63,0	26,7	82,5	54,8	33,6	86,1	49,0	43,1
c	83,5	59,3	29,0	85,7	56,0	34,7	82,5	48,3	41,2
	Mittlerer Wert		27,4			32,8			40,5

Tabelle III.

Kupfer. Ermüdungsdauer 15 Min.

Platte	Flasche = 10^3 cm³			Kasten = $6 \cdot 10^5$ cm³			Zimmer = $9{,}4 \cdot 10^7$ cm³		
	Empfindlichkeit vor der Ermüdung	Empfindlichkeit nach der Ermüdung	Prozentuale Ermüdung	Empfindlichkeit vor der Ermüdung	Empfindlichkeit nach der Ermüdung	Prozentuale Ermüdung	Empfindlichkeit vor der Ermüdung	Empfindlichkeit nach der Ermüdung	Prozentuale Ermüdung
1	62,3	58,5	6,0	66,2	60,0	9,4	65,5	53,9	17,7
2	63,6	58,9	7,4	65,9	59,8	9,2	67,9	54,2	20,2
3	66,2	61,8	6,7	63,5	57,4	9,6	66,3	54,0	18,6
	Mittlerrer Wert		6,7			9,4			18,8

Tabelle IV.

Zink. Ermüdungsdauer 15 Min.

Platte	Flasche = 10^3 cm³			Freie atmosph. Außenluft		
	Empfindlichkeit vor der Ermüdung	Empfindlichkeit nach der Ermüdung	Prozentuale Ermüdung	Empfindlichkeit vor der Ermüdung	Empfindlichkeit nach der Ermüdung	Prozentuale Ermüdung
a	86,4	61,8	28,5	85,6	49,8	41,8
b	86,6	57,8	33,3	87,8	48,7	44,5
	Mittlerer Wert		**30,9**			**43,1**

Tabelle V.

Kupfer. Ermüdungsdauer 15 Min.

Platte	Flasche = 10^3 cm³			Freie atmosph. Außenluft		
	Empfindlichkeit vor der Ermüdung	Empfindlichkeit nach der Ermüdung	Prozentuale Ermüdung	Empfindlichkeit vor der Ermüdung	Empfindlichkeit nach der Ermüdung	Prozentuale Ermüdung
a	60,0	53,3	11,6	60,2	48,0	20,3
b	61,0	56,4	7,6	59,4	44,8	24,6
	Mittlerer Wert		**9,6**			**22,4**

Diese Versuche sind indessen noch unvollständig. Während nämlich die bei diesen Beobachtungen erforderliche Überführung der Platten aus der Beobachtungszelle in die Ermüdungsräume und zurück beim Kupfer, wie Hr. Hallwachs gefunden hatte, nur unmerklich auf die Ermüdung einwirkt, zeigte sich im Verlaufe der vorliegenden Arbeit, daß man beim Zink die während der Überführung eintretende Ermüdung nicht vernachlässigen dürfe. Sie wurde deshalb durch gesonderte Versuche, deren Resultat in Tab. VI enthalten sind, noch bestimmt.

Tabelle VI.

Ermüdungsdauer 15 Min.

Platte	Empfindlichkeit vor der Ermüdung	Empfindlichkeit nach der Ermüdung	Prozentuale Ermüdung	Mittlere prozentuale Ermüdung
	1. Umsetzen in Glasflasche (10^3 cm^3)			
a	94,9	66,8	29,6	30,2
b	95,6	66,1	30,9	
	2. Meßzelle ohne Umsetzen (60 cm^3)			
a	96,8	78,1	19,3	18,8
b	95,2	77,8	18,3	
	3. Meßzelle mit Umsetzen (60 cm^3)			
a	96,2	74,7	22,4	24,0
b	93,8	69,8	25,6	
	4. Umsetzen in andere Zelle (60 cm^3)			
a	95,2	72,6	23,7	23,3
b	92,7	71,5	22,9	

Dabei ergab sich, daß einer Ermüdung von 30,2 Proz. beim Arbeiten mit der Literflasche eine solche von nur 18,8 Proz. entsprach, falls die Zinkplatten in dem kleinen Raum der lichtelektrischen Zelle selbst ermüdeten, wobei kein weiteres Umsetzen stattfand (vgl. Versuche 1 und 2 der Tabelle). Das Umsetzen selbst veranlaßte etwa 5 Proz. Ermüdung, wie der Vergleich von Versuch 2 und 3 beweist. Bei Versuch 3 und 4 wurde die Zinkplatte sogleich nach Ermittelung ihrer Anfangsempfindlichkeit aus der Zelle herausgenommen, um dann bei 3 analog wie bei dem früheren Umsetzen einmal durch die Luft bewegt, sofort wieder in die Zelle eingesetzt und neuerdings beobachtet zu werden, während sie bei 4 in eine andere, der Meßzelle gleichartige Zelle kam, in welcher sie ihre Ermüdungsperiode verbrachte.

Der Vergleich mit Tab. II ergibt, daß der Gefäßeinfluß, der nach jener zu urteilen 12—13 Proz. betrug (auf gleiche Luftbeschaffenheit wie Tab. VI reduziert = 14,2 Proz.), nunmehr bei Vergleichung mit dem sehr kleinen Gefäß, wie es durch die Zelle gebildet wird, um 11,4 Proz. größer ausfällt,

also nahezu auf das Doppelte steigt und insgesamt etwa 26 Proz. in 15 Min. beträgt.

Das Ergebnis der Versuche ist, daß sich der Gefäßeinfluß auch beim Zink ebenso wie beim Kupfer ganz ausgeprägt zeigt.

Wenn Hr. Aigner denselben nicht erhalten hat, so dürfte dies den oben erwähnten Umständen zuzuschreiben sein. Die Arbeit des Hrn. Aigner zeigt aber, daß, obwohl Hr. Hallwachs den Gefäßeinfluß, allerdings wesentlich für Kupfer, Kupferoxyd und Platin einwandfrei nachgewiesen hatte, doch noch gelegentlich Bedenken bestanden, einen solchen auch in andern Fällen, z. B. auch für Zink, anzunehmen. Der oben gelieferte Nachweis desselben auch für diesen Fall beschränkt jene Bedenken; überdies hat auch Hr. Beil[1]) den Nachweis des Bestehens eines analogen Gefäßeinflusses für eine andere Erscheinung, die Änderung des Kontaktpotentials, geliefert.

§ 5. Nichteinfluß des Lichtes.

In der Einleitung wurde bereits darauf hingewiesen, daß eine große Zahl von Autoren die Anschauung entwickelt hat, es entspringe die lichtelektrische Ermüdung einer Wirkung des Lichtes auf die Platte, und daß diese Anschauung von Hrn. Hallwachs für die wichtigsten Fälle als unzutreffend nachgewiesen worden ist. Dieser Nachweis fand durch Versuche der Herren Bergwitz und Dember weitere Bestätigungen. Dagegen haben Hr. Aigner, auf Grund einer besonderen Arbeit, sowie Hr. Allen[2]) und Frau Sadzewicz[3]), im Anschluß an gelegentliche Versuche, von neuem das Licht für die Ermüdung verantwortlich gemacht. Bei der prinzipiellen Bedeutung, welche der Frage zukommt, ob die Belichtung der Platten eine Ermüdungsursache bildet, mußten die Versuche des Hrn. Aigner einer eingehenden Prüfung unterzogen werden. Als Resultat derselben ergab sich, daß kein derartiger Einfluß existiert und daß die Versuche des

1) H. Beil, Diss. Rostock 1909; Ann. d. Phys. **31.** p. 849. 1910.

2) H. Stanley Allen, Proc. Roy. Soc. (A) **78.** p. 485. 1907.

3) Mme M. Sadzewicz, Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie (classe des sciences math. et nat.) Mai 1907.

Hrn. Aigner Schlüsse auf einen solchen auch nicht zulassen, indem die von ihm beobachteten Wirkungen anderen Ursachen zukommen, deren Klarstellung die von ihm gewählte Versuchsanordnung nicht gestattete. Der wesentlichste Einwand gegen die letztere besteht darin, daß die Platten nur unter normaler Belichtung von vorn beobachtet wurden. Die Hinzufügung von Beobachtungen bei tangentialer (streifender) Belichtung hätte zum Entscheid darüber führen müssen, ob nicht etwa das Licht auf das Medium wirkt, in welchem nach Lenard[1]) durch genügend kräftige Bestrahlung Ozon erzeugt wird, welches ja dann sekundär Ermüdung veranlassen müßte. Ferner hätten auch die Platten von hinten belichtet werden müssen, um den Einfluß eventueller Erwärmung absondern zu können.

Die im folgenden zu beschreibenden Versuche zielten nun darauf hin, erstens derartigen Einwänden zu begegnen und zweitens womöglich die Aignerschen Wirkungen zu reproduzieren und ihre Ursache aufzufinden. Zu diesem Zwecke erhielten die Versuche folgende Anordnung. In einem Abstand von 120 cm von der Lichtquelle befanden sich zwei gleich beschaffene lichtelektrische Zellen *A* und *B* von der in § 2 (Fig. 1) beschriebenen Gestalt nebeneinander in gleicher Höhe mit der Kontrollzelle. In diesen wurden zwei gewöhnliche, sorgfältig geschabte Zinkplatten (gewöhnliches, käufliches Zinkblech, in den Tabellen mit 1 und 2 bezeichnet) nach gemessener Anfangsempfindlichkeit in den Zellen *A* und *B* während 5 Min. der Ermüdung unterworfen und zwar die eine beständig bestrahlt mit Bogenlicht, die andere im Dunkeln befindlich; die Dunkelheit erzielte man durch vollständiges Abdecken des Quarzfensters mit schwarzem Kartonpapier. Nach der Ermüdung wurde wieder die Empfindlichkeit bestimmt und dann der ganze Versuch nach Permutation der Platten 1 und 2 gegen die Zellen *A* und *B* wiederholt, um eine eventuelle Ungleichheit der Platten oder Gefäße zu eliminieren. Es ergab sich, daß die Belichtung keinen Einfluß auf die Ermüdung ausübte.

Bei der Nachforschung nach den speziellen Versuchsumständen, welche Hrn. Aigner zu seinen Resultaten geführt

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 1. p. 503. 1900.

haben konnten, wurde es nun bei Betrachtung seiner Fig. 1 wahrscheinlich, daß derselbe vielleicht sehr kleine Abstände zwischen Bogenlampe und Zelle benutzt haben könnte. Dann müßte aber in der in der Zelle befindlichen Luft Ozon erzeugt werden und dieses die Ermüdung[1]) vermehren. Man stellte deshalb Lampe und Zelle in kleinerem Abstande (46 cm) voneinander auf, erhielt aber, wie aus Tab. VII hervorgeht, immer noch keinen Einfluß der Belichtung. Erst als der Abstand auf 23 cm vermindert worden war, gelangte man endlich zur Reproduktion der Aignerschen Versuche.

Tabelle VII.

Lampenabstand 46 cm. Ermüdungsdauer 5 Min.

Zelle	Platte	Empfindlichkeit vor der Ermüdung	Empfindlichkeit nach der Ermüdung	Prozentuale Ermüdung	Zelle	Platte	Empfindlichkeit vor der Ermüdung	Empfindlichkeit nach der Ermüdung	Prozentuale Ermüdung
		von vorn belichtet					dunkel		
A	1	90,1	80,4	10,8	*A*	1	88,8	79,0	11,4
A	2	91,2	79,4	12,9	*A*	2	91,0	79,5	12,6
B	1	91,2	79,5	12,8	*B*	1	93,4	81,5	12,7
B	2	93,8	83,9	10,7	*B*	2	94,9	85,1	10,3
		Mittlerer Wert		11,8					11,7

Bei letzterer Anordnung waren nun drei Einflüsse auf die lichtelektrische Empfindlichkeit von vornherein zu vermuten:

1. die gewöhnliche Ermüdung des Zinks, wie sie auch ohne Licht erfolgt,
2. die sekundäre Lichtwirkung durch Ozonbildung,
3. die Wirkung der Wärme auf die Platten.

Um diese drei Einflüsse voneinander trennen zu können, wurden zu den Ermüdungsversuchen bei senkrechter Belichtung der Platten von vorn auch solche mit tangentialer und weiterhin mit Belichtung der Hinterseite (Messingträger vgl. p. 4) zugefügt. Die Drehvorrichtung des Plattenhalters *T* (vgl. Fig. 1) gestattete, den Wechsel dieser drei Stellungen vorzunehmen.

1) W. Hallwachs, Physik. Zeitschr. **5**. p. 495. 1904 und Ber. d. math.-physik. Kl. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig **58**. p. 378. 1906 oder Ann. d. Phys. **23**. p. 499. 1907; daß auch beim Zink Ozon ermüdend wirkt, ist im § 6 nachgewiesen.

Tabelle VIII. Versuch 1—6.

Lampenabstand 23 cm. Ermüdungsdauer 5 Min.

Zelle	Platte	Empfindlichkeit vor der Ermüdung	Empfindlichkeit nach der Ermüdung	Prozentuale Ermüdung	Zelle	Platte	Empfindlichkeit vor der Ermüdung	Empfindlichkeit nach der Ermüdung	Prozentuale Ermüdung
1.		dunkel					von vorn belichtet		
A	1	79,5	71,7	9,8	*A*	1	82,1	67,5	17,8
A	2	81,7	76,2	6,7	*A*	2	80,7	70,2	13,0
B	1	80,5	72,2	10,3	*B*	1	78,2	65,8	15,9
B	2	78,1	72,5	7,2	*B*	2	80,3	70,2	12,6
				8,5					**14,8**
2.		von hinten belichtet					von vorn belichtet		
A	1	74,5	63,4	14,9	*A*	1	78,4	66,6	15,0
A	2	77,1	71,5	7,3	*A*	2	75,1	65,3	13,5
B	1	78,2	69,4	11,2	*B*	1	75,8	65,6	13,5
B	2	77,5	67,8	12,5	*B*	2	73,1	60,6	19,0
				12,0					**15,2**
3.		dunkel					von hinten belichtet		
A	1	83,6	76,4	8,6	*A*	1	84,9	75,6	10,9
A	2	81,0	75,1	7,4	*A*	2	84,2	74,0	12,1
B	1	82,6	74,5	9,8	*B*	1	84,7	73,6	13,1
B	2	83,0	74,1	10,7	*B*	2	82,2	69,1	15,9
				9,1					**13,0**
4.		von vorn belichtet					tangential belichtet		
A	1	83,9	71,5	14,7	*A*	1	84,0	68,3	18,7
A	2	84,8	72,2	14,9	*A*	2	84,6	70,1	17,1
B	1	79,2	69,3	12,5	*B*	1	80,3	67,2	16,3
B	2	78,6	69,2	11,9	*B*	2	79,4	62,4	21,4
				13,5					**18,4**
5.		tangential belichtet					von hinten belichtet		
A	1	84,2	72,2	14,2	*A*	1	80,1	73,1	8,9
A	2	82,1	68,6	16,4	*A*	2	82,1	72,2	12,0
B	1	79,8	63,0	21,5	*B*	1	79,3	68,1	14,1
B	2	81,5	64,8	20,5	*B*	2	81,0	70,8	12,6
				18,1					**11,9**
6.		tangential belichtet					dunkel		
A	1	82,2	67,9	17,4	*A*	1	81,1	74,6	8,0
A	2	84,2	72,4	14,0	*A*	2	83,6	77,8	7,0
B	1	78,7	64,6	17,9	*B*	1	81,1	76,1	6,2
B	2	84,1	67,6	19,6	*B*	2	81,4	72,0	11,5
				17,2					**8,2**

Jeder der sechs in Tab. VIII zusammengestellten Versuche bestand aus gleichzeitigen Beobachtungen beider Zellen, in denen die Platten zwei verschiedene Stellungen einnahmen. Zur Elimination von Besonderheiten der Platten und Gefäße wurden sowohl die beiden Versuchsplatten, als auch die beiden Stellungen gegen die Zellen vertauscht. Die Dauer des Einzelversuchs betrug 7 Min.

Der Versuch VIII, 1 entspricht der Aignerschen Anordnung und liefert, aber erst bei diesem auf 23 cm verminderten Abstand der Bogenlampe, auch, wie schon oben bemerkt, das Aignersche Resultat: Die belichtete Platte ermüdet stärker wie die unbelichtete.

Vergleicht man nun aber zunächst den Versuch VIII, 4, so zeigt sich, daß bei tangentialer Belichtung die Platte nicht weniger stark, sondern sogar stärker ermüdet wie bei normaler, was unzweideutig beweist, daß der Einfluß des Lichtes ein Einfluß auf das Medium ist. Die Kombination der Versuche VIII, 1 und VIII, 6 oder VIII, 2 und VIII, 5 liefert dasselbe Resultat. Daß die Ermüdung bei normaler Belichtung, wo das Medium doch ganz analog beeinflußt wird wie bei tangentialer, geringer ausfällt, ließ sich nun ungezwungen aus dem Einfluß der Temperaturerhöhung bei normaler Plattenstellung erklären. Bei dem aus den erwähnten Gründen notwendigerweise kleinen Abstand der Bogenlampe mußte ja eine solche eintreten, sie betrug, wie eine direkte Messung zeigte, etwa 10°. Daß durch Temperatursteigerung aber die Empfindlichkeit vermehrt, die Ermüdung also scheinbar verringert wird, ist bekannt. Die Temperaturerhöhung muß gleichzeitig starke Luftströmungen im Gefäß hervorrufen, und dies hat zur Folge, daß die Platte von hinten belichtet (vgl. z. B. Versuch VIII, 2), obwohl durch innere Schwärzung des Gefäßes das Licht von der Hinterseite abgehalten wird, nicht viel weniger ermüdet wie bei Belichtung von vorn. Die Kombination von Versuch VIII, 1 und VIII, 3 oder von VIII, 4 und VIII, 5 zeigt dasselbe Resultat.

Die Versuche sind so gruppiert, daß sie sich gegenseitig kontrollieren und, wie der Vergleich ergibt, auch stützen. Dies berechtigt, die drei oben genannten Einzeleinflüsse auch quantitativ auf Grund des vorliegenden Materials zu trennen.

Durch Mittelnehmen ergibt sich für

Belichtung	Ermüdung
von vorn	14,50
von hinten	13,22
tangential	17,90
dunkel	8,75

Die auch ohne Licht eintretende Ermüdung ist 8,75; die Differenz zwischen tangentialer und normaler Belichtung von vorn $17{,}90 - 14{,}50 = 3{,}4$ gibt etwa die Vermehrung der Empfindlichkeit durch Temperaturerhöhung. Bei der Belichtung von hinten setzt sich die Ermüdung zusammen aus der Dunkelermüdung 8,75, der auf der Hinterseite noch vorhandenen Ozonermüdung und dem entgegengesetzt wirkenden Temperatureinfluß. Die Ozonermüdung berechnet sich daher zu $13{,}22 - (8{,}78 - 3{,}40) = 7{,}87$. Da die maximale Ozonwirkung $17{,}90 - 8{,}75 = 9{,}15$ beträgt, so kommen auf der Rückseite noch etwa $^6/_7$ der Ozonwirkung zur Geltung, was bei der starken Temperaturerhöhung bzw. den dadurch erzeugten kräftigen Luftströmungen nichts Überraschendes hat.

Auf Grund des Vorstehenden ergibt sich das Resultat: Die Belichtung der Platten ruft keine Ermüdung hervor. Die von Hrn. Aigner beobachteten Ermüdungen bei Belichtung sind aller Vermutung nach Ozonermüdungen, vermindert um Temperatureinflüsse.

Der frühere Nachweis von Hrn. Hallwachs, daß Belichtung der Platte keine direkte Ermüdungsursache bildet, erleidet also durch die Versuche des Hrn. Aigner keine Beschränkung.

§ 6. Untersuchung der auf die lichtelektrische Empfindlichkeit des Zinks wirkenden Einflüsse.

a) Temperatureinfluß.

Der im vorigen Paragraphen behandelte Temperatureinfluß bestand darin, daß eine Temperaturerhöhung die Empfindlichkeit vermehrt. Da dies schon von verschiedenen Beob-

achtern festgestellt und von Hrn. Hallwachs[1]) auf die Verminderung der absorbierten Gasmengen zurückgeführt worden ist, wurden besondere Versuche in dieser Richtung nicht ausgeführt.

b) Ozoneinfluß.

Bei der Ermüdung des Kupfers in freier Luft spielte das Ozon, wie Hr. Hallwachs[2]) nachgewiesen hat, die Hauptrolle. Es war daher von vornherein wahrscheinlich, daß auch bei Zink Ozon stark ermüdend wirkt; es müßte dies indessen besonders untersucht werden, da die Ermüdung beim Zink viel stärker ist, also eventuell noch andere Faktoren bei seiner lichtelektrischen Ermüdung mitwirken.

Hierzu wurde folgendermaßen verfahren. Als Meßzelle kam, wie bei allen folgenden Versuchen, die in § 2 beschriebene, in Fig. 2 dargestellte Stahlzelle mit Schliff *S* zur Anwendung, welch letzterer gestattete, den hinteren Teil der Zelle, der den isoliert durchgeführten, an die Meßleitung anzuschließenden Plattenhalter *T* trug, zum Einsetzen der Platten *P* abzunehmen. Diese Einrichtung bringt den Vorteil, die Zelle bei Versuchen mit wechselndem Gasinhalt nach Einbringen der Platte in kürzester Zeit abdichten und schnellstens mit einem anderen Gas füllen zu können, was sich bei der Einführung der Platten durch Wegnehmen des Quarzfensters nicht erzielen läßt. Der vordere Teil der dauernd auf 120 Volt geladenen Zelle war mit einem Rohransatz *A* versehen, durch welchen zu untersuchende Gase, im vorliegenden Falle Ozon, eingeführt werden konnten. Dies geschah durch Auspumpen mit der Wasserluftpumpe und darauf folgendes Einlassen des Gases, wobei ein vom Rohransatz *A* ausgehendes Gabelrohr mit zwei Hähnen die Verbindungen mit der Pumpe und dem Gasbehälter vermittelte. Dreimaliges Aus- und Einfüllen beseitigte die anfängliche Gasfüllung bis auf etwa ein Milliontel.

Als Platten, die auf ihre lichtelektrische Empfindlichkeit und deren Verlauf untersucht werden sollten, gelangten nicht nur solche aus gewöhnlichem, sondern auch aus chemisch

1) W. Hallwachs, Ber. d. math.-phys. Kl. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig **58**. p. 367. 1906 oder Ann. d. Phys. **23**. p. 496. 1907.
2) W. Hallwachs, Physik. Zeitschr. **5**. p. 493. 1904.

reinem Zink zur Anwendung. Der Hauptgrund hierfür ergibt sich aus dem späteren § 7: über lichtelektrische Ermüdung und Kontaktpotential. Es mag aber schon hier darauf hingewiesen werden, daß zwischen gewöhnlichem und reinem Zink nur ein ganz geringer Unterschied besteht bezüglich des lichtelektrischen Verhaltens, eine Feststellung, die im genannten Paragraphen zu weiteren Schlüssen benutzt werden soll. — Der Abstand Bogenlampe bis Zelle betrug bei diesen Versuchen 44 cm. Das Ozon wurde vor Beginn der Versuche in einem 15 Liter fassenden Glasballon bereitgestellt. Zu seiner Erzeugung diente eine Siemenssche Ozonröhre und zunächst trockene Luft, welche vor ihrem Eintritt in die Röhre eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure und ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes, 40 cm langes Trockenrohr passierte und hinter demselben in den Ballon eintrat. Eine jenseits des letzteren angeschlossene Wasserluftpumpe gestattete, ihn nach Schließen eines Hahnes beim Ozonrohr auszupumpen. Nach dem Abstellen der Pumpe und minimalem Öffnen des genannten Hahnes trat dann Ozon in den Ballon. Daß dies in genügend langsamem Strom geschah, ließ sich an dem Durchperlen durch die Waschflasche beurteilen und danach regulieren.[1]) Im allgemeinen wurde sowohl beim Ozon als auch bei den später zu untersuchenden anderen Gasen das Auspumpen und Füllen noch ein zweites Mal ausgeführt.

Nach diesen Vorbereitungen fanden die lichtelektrischen Versuche auf folgende Weise statt. Die frisch geschabte Zinkplatte wurde in die Meßzelle gesetzt, diese dreimal ausgepumpt, nach jedesmaligem Auspumpen durch eine Parallelleitung gewöhnliche Luft direkt zugelassen und nun die Empfindlichkeit bestimmt; darauf wurde in derselben Weise die ozonisierte trockene Luft aus dem Ballon zugelassen und in dieser die Empfindlichkeit gemessen, sodann der erste Versuch mit gewöhnlicher Luft wiederholt und dabei auch der weitere Verlauf der Empfindlichkeit verfolgt. Das Auspumpen und Füllen erforderte samt den Vorbereitungen für die lichtelektrische Messung nur 3 Min. Um mit einem so geringen Zeit-

1) Sämtliche Verbindungsstellen waren unter Vermeidung von Gummi zusammengeschmolzen, alle Korkverschlüsse sowie auch die Verbindung zwischen Zelle und Glasröhren mit Siegellack abgedichtet.

aufwand auszukommen und dadurch Variationen der Platten zwischen den einzelnen Versuchen möglichst zu beschränken, war die erwähnte Vorausbereitung eines gegenüber dem der lichtelektrischen Zelle großen Volumens Ozon eingerichtet worden. Zur Beschaffung eines brauchbaren Vergleichs wiederholte man mit frisch geschabten Platten den ersten der drei genannten Versuchsteile, einschließlich des Auspumpens und Einfüllens der Luft, unter Hinzufügung von Beobachtungen über den weiteren zeitlichen Verlauf der Empfindlichkeit.

Die Ergebnisse der Versuche finden sich in Tab. IX. Man sieht, daß auch beim Zink, ebenso wie beim Kupfer, der

Tabelle IX.

Luft		Ozonisierte trockene Luft				Luft	
Min.	Empfindlichkeit	Min.	Empfindlichkeit	Min.	Empfindlichkeit	Min.	Empfindlichkeit
gewöhnliches Zn		gewöhnliches Zn		reines Zn		reines Zn	
0	64,0	Luft		Luft		0	68,2
3	57,2	0	64,5	0	67,1	3	60,5
6	54,6	ozon. trockene		ozon. trockene		6	57,3
10	51,0	Luft		Luft		10	55,6
15	50,0	3	11,5	3	11,9	15	53,1
20	49,0	Luft		Luft		20	52,4
30	48,1	6	34,0	6	38,0	30	51,3
40	47,6	9	33,0	9	35,0	40	50,3
50	45,4	12	30,9	12	33,0	50	49,3
60	44,5	16	29,8	16	31,2	60	48,3
70	43,6	26	28,0	26	29,0	70	47,3
		36	26,9	36	28,0		
		46	26,4	46	27,0		
		56	26,3	56	26,5		
		66	26,1	66	26,1		
				76	25,8		

Einfluß des Ozons außerordentlich stark ist; die Platten gehen in kürzester Frist etwa auf den sechsten Teil der Empfindlichkeit herab. Danach hat es also nichts Auffälliges, wenn bei den Versuchen des Hrn. Aigner durch die Belichtung eine Verminderung der Empfindlichkeit eintritt, es handelt sich eben, wie bewiesen, um eine Wirkung auf das Medium.

Dieses wird nach Lenard ozonisiert, und das Ozon bewirkt, wie hier gezeigt ist, eine kräftige Ermüdung.

Was den weiteren Verlauf der oben angegebenen Kurven betrifft, so ergibt sich zunächst, daß mit dem Wegbringen des Ozons die Empfindlichkeit wieder hinaufgeht. Dies steht in Übereinstimmung mit den Versuchen des Hrn. Hallwachs[1]); man erhält aber nicht den ursprünglichen Wert wieder, was bei den Versuchen des Hrn. Hallwachs auch nur der Fall war, wenn der Aufenthalt in Ozon nur sehr kurz gedauert hatte. Das Zurückgehen beweist, daß es sich nicht um eine chemische Verwandlung des Zinks in einen andern chemischen Körper, etwa Zinkoxyd, handeln kann. — Zinkoxyd in geeigneten Platten zu bekommen, um eventuell analog, wie es für Kupfer möglich ist, nachzuweisen, daß Zinkoxyd nicht wesentlich verschieden lichtelektrisch empfindlich ist wie Zink, gelang nicht. Übrigens fand Hr. Hallwachs, daß bei kurzer Einwirkung des Ozons die Wirkung unabhängig ist von der Art des Metalles, was ebenfalls beweist, daß nicht etwa Oxydbildung die Ermüdung bewirkt. Wenn nun bei längerem Aufenthalt in Ozon kein vollständiger Rückgang der Ermüdung mehr erfolgt, so läßt sich dies so erklären, daß dann das Ozon, oder eventuell ein anderer durch das Ozon hervorgerufener Körper, schon zu tief in die Platten eingedrungen ist, um in kurzer Zeit dieselbe wieder verlassen zu können. Inzwischen wirkt aber eine andere Ermüdungsursache ein (über diese vgl. unter c)), und außerdem hat das Ozon Gelegenheit, seine Wirkung fernerhin noch auf tiefere Schichten zu erstrecken.

Ein weiterer Versuch galt der Untersuchung des Verlaufs der Empfindlichkeit im Ozon, d. h. bei Verbleib des letzteren in der Zelle. Dabei kam die frisch geschabte Zinkplatte in die Meßzelle, diese wurde dreimal ausgepumpt und nach jedesmaligem Auspumpen ozonisierte trockene Außenluft zugelassen. Fig. 4 enthält die Resultate; man sieht, daß die Empfindlichkeit nach ganz geringer Verminderung in den ersten 6 Min. wieder langsam ansteigt, was dem Zerfall des Ozons zu verdanken sein wird. Auch hieraus folgt wieder, daß die Ozon-

1) W. Hallwachs, Ber. d. math.-phys. Kl. d. Kgl. sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig 58. p. 381. 1906 oder Ann. d. Phys. 23. p. 502. 1907.

wirkung rückgängig werden, daß also nicht die Oxydation des Zinks die Ermüdung bewirken kann, was hervorgehoben werden muß, da die mit den Tatsachen nicht im Einklang stehende Hypothese, die Ermüdung werde der Oxydation verdankt, lange

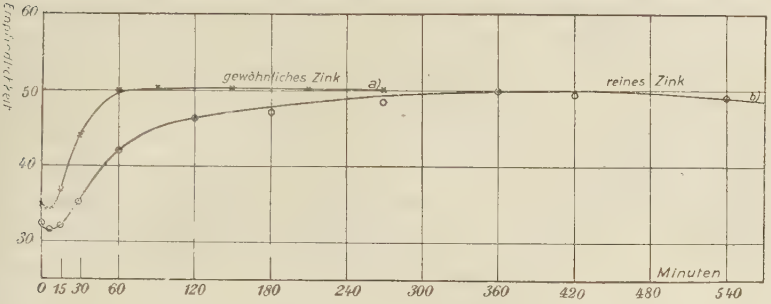

Fig. 4. Ozonisierte trockene Luft.[1])

Zeit eine beträchtliche Rolle gespielt hat und auch, nachdem Hr. Hallwachs am Kupfer gezeigt hatte, daß sie nicht zutrifft, gelegentlich doch noch angeführt wird.

Da die Versuche des Hrn. Hallwachs noch die Möglichkeit zuließen, daß nicht das Ozon, sondern allenfalls gleichzeitig mit ihm entstehende Stickstoffoxyde die Ermüdung veranlassen konnten[2]), fanden auch Versuche mit aus Sauerstoff erzeugtem Ozon statt. Die Darstellung dieses Ozons geschah auf folgende Weise. Ein 50 Liter fassendes Gasometer aus Glas wurde unter Vermeidung von Gummiverbindungsstücken gefüllt mit Sauerstoff, welcher durch Erhitzen eines Gemisches von chlorsaurem Kali und Braunstein gewonnen war. Mit Hilfe mehrmaligen Auspumpens und langsamen Wiedereinlassens wurde in die Zelle vom Vorratsballon aus ziemlich konzentriertes Ozon gebracht, welches auch einen besonders intensiven Geruch aufwies. Die Versuche verliefen in analoger Weise wie die der Tab. IX. Die Kapazität des Elektrometers war bei diesen Messungen ca. 25 Proz. größer.

Aus der Zusammenstellung der Resultate in Tab. X ist zu ersehen, daß das Ozon in diesem Falle ganz analog wirkt,

1) Ordinate verkürzt!

2) W. Hallwachs, Ber. d. math.-phys. Kl. d. Kgl. sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig **58.** p. 387. 1906 und Ann. d. Phys. **23.** p. 508. 1907.

wie wenn es aus Luft hergestellt wäre. Die Eventualität, die Wirkung möchte Stickstoffoxyden zu verdanken sein, wird daher ganz unwahrscheinlich. Gegenüber dem etwaigen Einwand, daß Stickstoff bei den Versuchen mit ozonisiertem Sauerstoff nicht ausgeschlossen sei, da die Platten sich ja z. B. während des Schabens und des Transportes in der Luft befinden, ist geltend zu machen, daß bei diesen Versuchen doch nur relativ sehr wenig Stickstoffoxyde im Vergleich zu dem Falle, wo man mit ozonisierter Luft arbeitet, vorhanden sein können, bei dieser also die Wirkung viel größer sein müßte, wenn die Wirkung dem Vorhandensein von Stickstoffoxyden verdankt würde, was, wie die Tabellen zeigen, nicht zutrifft.

Tabelle X.

Ozonisierter Sauerstoff.

Min.	Empfindlichkeit	Min.	Empfindlichkeit	Min.	Empfindlichkeit	Min.	Empfindlichkeit
a) gewöhnliches Zink				b) reines Zink			
Außenluft		35	26,6	Außenluft		50	24,7
0	55,2	45	27,6	0	56,7	60	25,4
ozonis. Sauerstoff		60	28,0	ozonis. Sauerstoff		80	26,6
3	12,4	75	28,3	3	11,4	100	27,4
Außenluft		90	28,6	Außenluft		120	28,0
6	9,6	120	28,8	6	8,1	140	28,3
10	21,4	150	29,0	10	16,0	150	28,4
15	23,5	180	28,7	15	18,9	160	28,4
20	24,7	210	28,4	20	20,2	170	28,3
25	26,2			25	22,7	180	28,2
				30	23,8	240	27,0
				40	24,1		

Entsprechend den Versuchen mit ozonisierter Luft kam auch bei den Beobachtungen mit ozonisiertem Sauerstoff noch ein solcher zur Ausführung, bei welchem die Platte längere Zeit in demselben blieb und in ihrem weiteren Verlauf verfolgt wurde (vgl. Fig. 5). Hier nimmt die Empfindlichkeit längere Zeit und stärker ab, wie unter den entsprechenden Verhältnissen in ozonisierter Luft (Fig. 4), was darin seinen Grund haben dürfte, daß im letzteren Falle das Ozon sich

schneller zersetzt und allem Anschein nach auch geringere Konzentration besessen hat. Dies würde nicht nur den ganzen Verlauf der Kurven in Figg. 4 und 5 erklären, sondern auch

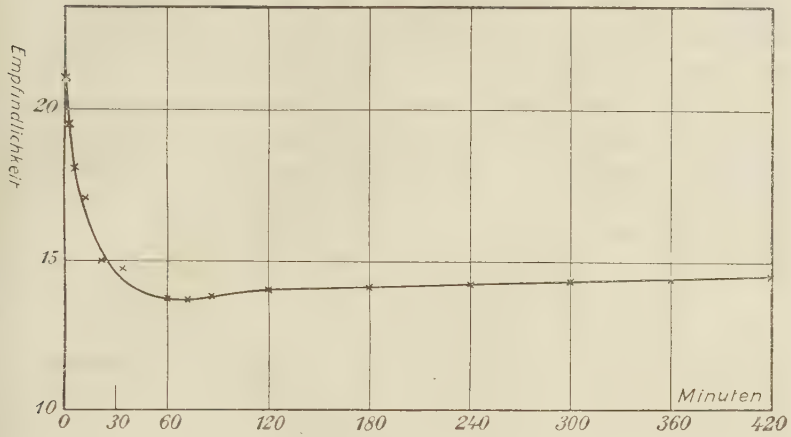

Fig. 5. Ozonisierter Sauerstoff.[1])

die Beobachtung, daß bei Tab. X nach dem Wiedereinführen von Luft die Empfindlichkeit im ersten Zeitintervall noch ein wenig weiter fällt.

Um schließlich noch dem Einwand zu begegnen, daß das dem Einfüllen vorausgehende Auspumpen der Zelle einen besonderen, den des Ozons überdeckenden Einfluß haben möchte, führte man auch einige Versuche aus, bei welchen die Platte in eine große Flasche mit ozonisiertem Sauerstoff kurze Zeit eingetaucht, unmittelbar darauf in die Zelle, welche gewöhnliche Zimmerluft enthielt, verbracht und in dieser weiter untersucht wurde. Die Anordnung der Versuche war folgende. Der Glasdeckel einer großen Glasflasche mit weitem Hals, von 5 Liter Inhalt, trug zwei in Bohrungen eingekittete und bis in die Flasche ragende Ansatzrohre, durch welche die Pumpe einen Strom von ozonisiertem Sauerstoff aus dem oben erwähnten Glasballon langsam durchsaugte, während der Ozonisator in Tätigkeit verblieb und neuen aus dem Gasometer kommenden getrockneten Sauerstoff ozonisierte. Der die Glasflasche verschließende, glockenförmige Glasdeckel war durch

1) Ordinate verkürzt!

eine Quecksilberrinne abgedichtet. Die Empfindlichkeit der frisch geschabten Zinkplatte wurde zunächst in der mit gewöhnlicher Zimmerluft gefüllten Zelle bestimmt, darauf der hintere Teil der Zelle mitsamt der Platte abgenommen, in die mit Ozon gefüllte Flasche getaucht und während 2, 5, 120 und 300 Sek. dem Einfluß des Ozons ausgesetzt, darauf wieder in die Zelle zurückgebracht und die Empfindlichkeit bestimmt bzw. deren weiterer Verlauf verfolgt. Die Operation des Umsetzens beanspruchte ca. 10 Sek. Die Resultate der Versuche, die mit ein und derselben Zinkplatte angestellt wurden, sind in Tab. XI enthalten.

Tabelle XI.

Ozonisierter Sauerstoff.

Min.	Empfindlichkeit	Min.	Empfindlichkeit	Min.	Empfindlichkeit	Min.	Empfindlichkeit
in Zimmerluft (Zelle)		in Zimmerluft (Zelle)		in Zimmerluft (Zelle)		in Zimmerluft (Zelle)	
0	90,5	0	92,1	0	90,2	0	91,1
1,5	2 Sek. in Ozon getaucht	1,5	5 Sek. in Ozon getaucht	1,5	2 Min. in Ozon getaucht	1,5	5 Min. in Ozon getaucht
3	61,9	3	48,0	4,4	36,0	7	30,0
6	58,0	6	46,3	7,4	30,0	10	26,1
10	56,0	10	45,7	10,4	28,7	15	23,8
15	53,0	15	44,8	14,4	27,1	20	22,8
20	51,6	20	44,4	20,0	25,4	25	21,0
25	50,0	30	43,4	25,0	24,8	30	19,9
35	48,9	40	42,6	30,0	23,8	35	19,0
45	47,6	50	41,1	40,0	22,8	45	18,0
55	45,5			50,0	21,8	55	17,0

Die Tabelle ergibt, daß auch unter diesen Versuchsbedingungen das Ozon kräftige, mit dem Aufenthalt der Platten darin wachsende Wirkung hat. Dadurch ist der mögliche Einwand. Daß die vorhergehenden Versuche wegen des Auspumpens den Bedingungen der Hauptversuche nicht genügend angepaßt seien, beseitigt. Daß die Empfindlichkeitsverminderung in Tab. XI nicht so weit geht wie in Tab. X, ist für den gegenwärtigen Zweck ohne Belang und erklärt sich wohl durch verminderten Ozongehalt. Daß ferner nach dem Zurückbringen

in die (Zimmerluft enthaltende) Zelle eine Abnahme und nicht, wie in Tab. X, eine Zunahme der Empfindlichkeit erfolgt, ist dadurch hervorgerufen, daß im letzteren Falle ausgepumpt und damit das meiste an der Platte hängende Ozon entfernt wurde, im ersteren dagegen ein solches Auspumpen nicht stattfand und so das Ozon an der Platte in großer Menge hängen blieb.

Gegen die Versuche dieses ganzen Abschnittes könnten vielleicht Bedenken wegen der direkten Lichtabsorption im Ozoninhalt der Zellen auftreten. Da die durchstrahlte Schicht indessen nur 0,6 cm betrug, so ist die absorbierte Lichtmenge zu gering (ca. 1—2 Proz.)[1]), um die gezogenen Schlüsse zu berühren.

Das Resultat dieses Abschnittes 6 b) möge zum Schluß noch dahin zusammengefaßt werden, daß das Ozon ganz analog, wie es seinerzeit beim Kupfer gefunden wurde, auch beim Zink eine Hauptursache der lichtelektrischen Ermüdung ist, daß es also mit Recht für den Teil der Ermüdung, welcher bei den Versuchen im § 5 als Wirkung des ultravioletten Lichtes auf das Medium nachgewiesen ist, verantwortlich gemacht wird, da diese Wirkung mit Ozonbildung verknüpft ist. Weiterhin können die Zweifel, ob die Ozonwirkung eventuell ausschließlich oder in beträchtlichem Maße der Bildung von Stickstoffoxyden zuzuschreiben sei, im wesentlichen als beseitigt angesehen werden.

c) Weitere Ermüdungsursache beim Zink.

Zink ermüdet in Luft erheblich stärker wie Kupfer, ein Umstand, der vielleicht den Anlaß bildet, daß man seinerzeit zunächst Oxydation als Ermüdungsursache annahm, und zwar in dem Sinne, daß sich an der Oberfläche ein lichtelektrisch weniger empfindliches Oxyd bilde. Nachdem dies beim Kupfer als nicht zutreffend erwiesen worden war[2]) und auch bei Zink keine Wahrscheinlichkeit dafür besteht, da Zinkoxyd, nach anderen Oxyden zu urteilen, lichtelektrisch nicht erheblich weniger empfindlich sein wird wie Zink, wenigstens solange

1) Auf Grund früherer Absorptionsversuche mit analoger Apparatur im hiesigen Institut geschätzt.

2) W. Hallwachs, Physik. Zeitschr. 5. p. 493. 1904.

man mit ultraviolettem Licht arbeitet, bleibt die Ursache der stärkeren Ermüdung des Zinks aufzusuchen. Während seinerzeit bei der diesbezüglichen Untersuchung des Kupfers alle möglichen Bestandteile der Luft auf ihre eventuelle Wirksamkeit als Ermüdungsagens hatten untersucht werden müssen, konnte man bei der vorliegenden Untersuchung von den Resultaten der oben erwähnten, vielfach parallel laufenden Arbeit des Hrn. Beil Gebrauch machen, welche unter anderem auch dabei verwertet werden sollte, festzustellen, inwieweit etwa die lichtelektrische Ermüdung des Zinks auf Variationen des Kontaktpotentials zurückführbar ist, was später im § 7 geschehen wird. Im jetzigen Augenblick kommt wesentlich das Resultat derselben in Betracht, daß der in der Luft befindliche Wasserdampf auf das Kontaktpotential des Zinks eine beträchtliche Wirkung ausübt, während er auf dasjenige des Kupfers nur einen geringen Einfluß hat.

Die lichtelektrischen Untersuchungen hatten seinerzeit ergeben, daß Wasserdampf als Ermüdungsursache für Kupfer nur als Nebenfaktor von verhältnismäßig geringer Wirksamkeit in Betracht kommt. Es war nun nach dem Vorigen sehr wahrscheinlich, daß die stärkere Ermüdung des Zinks einer sehr viel stärkeren Wirkung des Wasserdampfes auf dieses Metall wie auf Kupfer verdankt wird. Dies bestätigten auch die darüber angestellten Versuche, die mit der gleichen Apparatur und unter analoger Versuchsfolge wie die der ersten Versuchsserie mit Ozon stattfanden.

Bei diesen Beobachtungen wurde die frisch geschabte Zinkplatte in die Meßzelle gebracht, diese dreimal ausgepumpt und nach jedesmaligem Auspumpen mit feuchter Luft gefüllt, sodann die Platte auf ihre lichtelektrische Empfindlichkeit hin untersucht und dies einige Zeit, etwa $^1/_4$ Stunde, fortgesetzt. Mittels des gleichen Verfahrens kam dann trockene und in einem dritten Versuchsteil nochmals feuchte Luft zur Anwendung. Die „trockene“ Luft war Außenluft, welche durch den erwähnten Trockenapparat (konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd) gegangen war und in dem 15 Liter-Ballon bereit stand; die „feuchte“ Luft erhielt man, indem man den Luftstrom in einer der Trockenleitung parallelen Leitung durch eine Waschflasche mit Wasser durchperlen ließ.

Es kam dabei, wie eine Messung mit dem Hygrometer zeigte, ein Feuchtigkeitsgehalt von ca. 70—80 Proz. zustande.

Das Ergebnis der Versuche ist in Fig. 6 enthalten: Zur Untersuchung gelangte sowohl reines als auch gewöhnliches Zink aus dem schon früher angegebenen Grunde (vgl. § 7). Die Kurven zeigen, daß in feuchter Luft in der Zelle zu An-

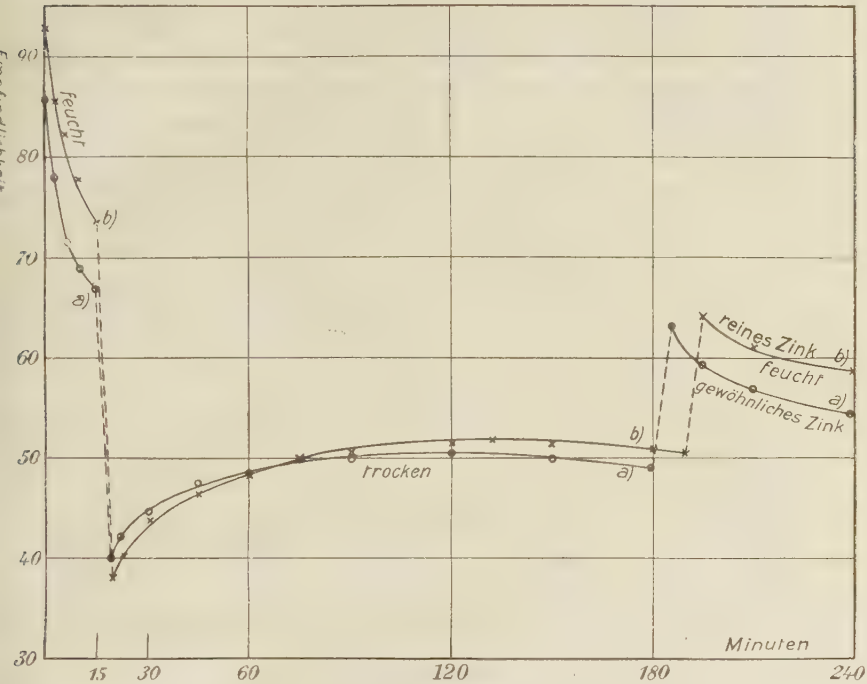

Fig. 6. Außenluft.[1])

fang eine sehr kräftige und nach späterem Wiedereinlassen derselben noch mäßig starke Ermüdung erfolgt, daß aber in trockener Luft sofort die Empfindlichkeit anzusteigen beginnt und erst nach etwa $3^1/_2$ Stunden einer eben erkennbaren Ermüdung Platz macht. Hiermit ist Wasserdampf als Ermüdungsagens bei Zink nachgewiesen.

Die Kurve zeigt ferner, daß die lichtelektrische Empfindlichkeit, falls die Zelle mit feuchter Luft gefüllt ist, einen be-

1) Ordinate verkürzt!

trächtlich höheren Wert hat, wie wenn die Füllung aus trockener Luft besteht. Es hängt dieser Unterschied der Empfindlichkeit wohl mit den Vorgängen in der Nachbarschaft der Plattenoberfläche zusammen, was durch spätere Arbeiten zu prüfen ist.

Als weiterer Versuch schloß sich entsprechend den in den Figg. 4 und 5 aufgeführten Ozonbeobachtungen eine Daueruntersuchung in trockener Luft an. Nach dem Einsetzen der frisch geschabten Zinkplatte wurde die Meßzelle dreimal ausgepumpt und nach jedesmaligem Auspumpen mit der vorher bereit gehaltenen trockenen Luft gefüllt, darauf die Empfindlichkeit gemessen und ihr Verlauf einige Zeit verfolgt. Das Resultat dieser Versuche findet sich in Fig. 7. Man sieht daraus, daß der Anstieg der lichtelektrischen Empfindlichkeit

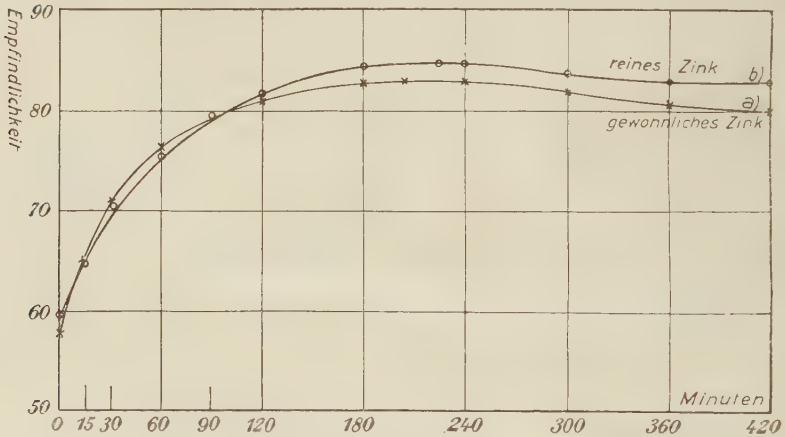

Fig. 7. Trockene Außenluft.[1])

in trockener Luft, falls sich die Platten nicht wie bei den vorigen Versuchen (Fig. 6) erst längere Zeit in stark feuchter Luft befunden haben, erheblich stärker ist. Der Verlauf der Kurven dürfte so aufzufassen sein, daß bei den Kurven in Fig. 7 die während des Schabens und des Eindringens in die Zelle in der Außenluft stattgefundene Einwirkung von Wasserdampf und Ozon in der trockenen und ozonfreien Luft der Zelle erst schnell, dann langsamer verschwindet, daß aber gleichzeitig die von Hrn. Hallwachs auf Gasabsorption

1) Ordinate verkürzt!

zurückgeführte langsame Gefäßermüdung einsetzt. Beide Ursachen werden im Zusammenwirken das Maximum veranlassen. Hat, wie in den Kurven der Fig. 6, die Einwirkung des Wasserdampfes längere Zeit stattgefunden, so wird sie nur in sehr viel kleinerem Umfange rückgängig, eventuell weil die Ermüdung sich auf tiefere Schichten des Metalles ausgedehnt hat. Infolgedessen gewinnt die Ermüdung durch Gasabsorption einen stärkeren Einfluß, das Maximum wird frühzeitiger erreicht, und nach dem Wiedereinfüllen von feuchter Luft kommt die Platte dann nicht mehr bis zu ihrem Anfangswert hinauf.

Ein gemeinsames Resultat der sämtlichen Versuche ist, daß reines und gewöhnliches Zink keine irgendwie erheblichen Verschiedenheiten im Verlauf ihrer Empfindlichkeiten aufweisen.

Nachdem der Wasserdampf als intensive Ermüdungsursache des Zinks nachgewiesen ist, tritt die Frage auf, ob sich etwas Näheres über seine Wirkungsweise feststellen läßt. Zunächst könnte man vermuten, daß er im Zusammenwirken mit Sauerstoff die Ermüdung hervorbringt. Um dieses zu prüfen, kamen Versuche in Wasserstoff, und zwar sowohl in feuchtem, als auch in trockenem Wasserstoff zur Ausführung. Dieselben waren ganz entsprechend angeordnet wie die in Luft. Der Wasserstoff wurde in einem Kippschen Apparat durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Zink hergestellt, die aus dem Apparat mitgerissene Säure in einer mit konzentrierter Natronlauge gefüllten Waschflasche neutralisiert. Auch hier waren sämtliche Dichtungen unter Vermeidung von Gummi ausgeführt.

Das Ergebnis der Versuche ist in den Figg. 8 und 9 enthalten. Ein Vergleich der Kurven mit denen in feuchter Luft zeigt, daß die Erscheinung im Wasserstoff ganz ebenso verläuft wie in Luft, daß also die Frage, ob Sauerstoff mitwirkt, zu verneinen ist. Auch ergab dies ein in trockenem Sauerstoff angestellter Versuch, in welchem der Verlauf der gleiche war wie in trockener Luft.

Da nun die ermüdende Wirkung des Wasserdampfes wieder größtenteils rückgängig wird und zwar sehr weit, falls die Einwirkung nur kurze Zeit stattgefunden hat, so läßt sich die Wirkung des Wassers nicht so erklären, daß etwa Zinkhydroxyd gebildet wird, da dies nicht wieder zerfallen würde.

Auch läßt sich die Wirkung kaum auf Absorption des Wasserdampfes als solchen zurückführen, da kein Anlaß vorliegt, dem Wasserdampf erheblich stärkeres Absorptionsvermögen

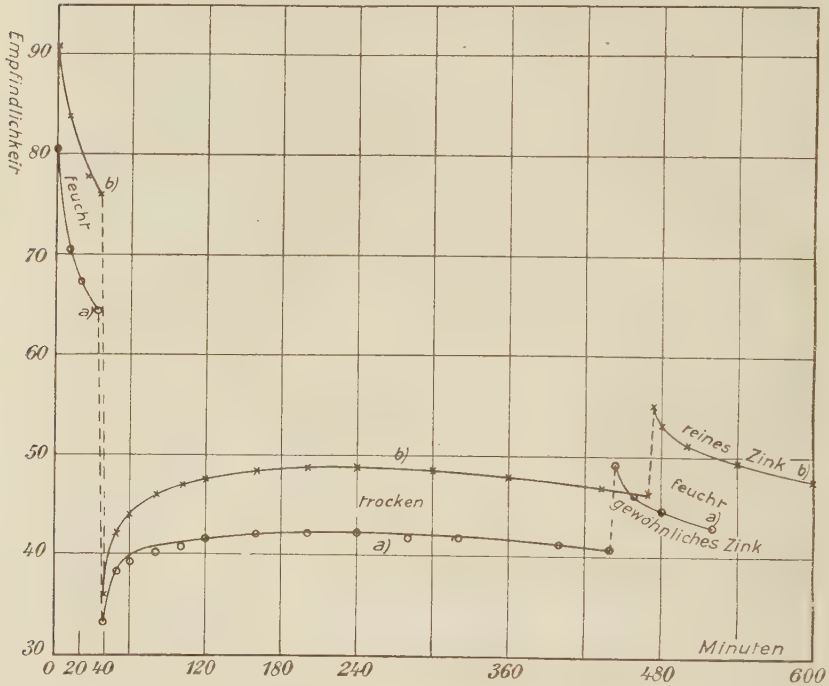

Fig. 8. Wasserstoff. [1])

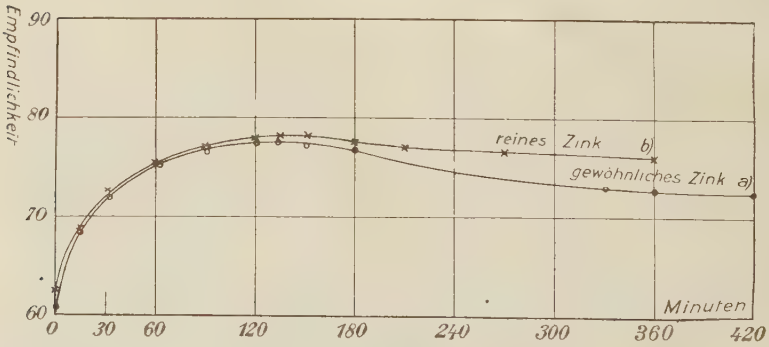

Fig. 9. Trockener Wasserstoff. [1])

1) Ordinate verkürzt!

für die Elektronen zuzuschreiben, als etwa dem Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff, diese Gase aber im Vergleich mit Wasserdampf nur sehr schwache Ermüdungen (Gefäßermüdungen) veranlassen. Nach Ausschluß dieser beiden Eventualitäten wird nun die Aufmerksamkeit darauf gelenkt, daß der Wasserdampf in der unmittelbaren Nähe des Metalles selbst einer chemischen Veränderung unterworfen ist und zwar zur Bildung von Wasserstoffsuperoxyd Veranlassung gibt, wie dies von mehreren Forschern festgestellt worden ist. So konnte z. B. Hr. Russel[1]) mit verhältnismäßig groben Mitteln die Bildung dieses Körpers und seine spätere Verdampfung nachweisen, und es ist neuerdings mit Erfolg gelungen, die sogenannten „photechischen" Wirkungen der Metalle auf Wasserstoffsuperoxyd zurückzuführen.[2]) Auch für die Erklärung des Gefäßeinflusses beim Kontaktpotential hat Hr. Beil auf die Eventualität der Erklärung desselben durch Wasserstoffsuperoxyd hingewiesen. Wie seine Versuche zeigen, erniedrigt dieser Körper, wenn er sich auf der Oberfläche eines Metalles befindet, dessen Kontaktpotential erheblich, so daß die im Gefäß mehr oder weniger aufgehobene Neubildung bei bestehen bleibender Verdampfung die Verminderung des Fallens bzw. die Erhöhung des Kontaktpotentials in kleinen und sehr kleinen Gefäßen erklären würde. Es wäre nun leicht möglich, daß auch die lichtelektrische Ermüdungswirkung des Wasserdampfes zunächst auf Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zurückführbar ist. Eine solche Zurückführung hätte das für sich, daß sie drei Erscheinungen, die Wirkung der Metalle auf die photographische Platte, die Ermüdung und den Gefäßeinfluß des Kontaktpotentials, soweit er durch Wasserdampf bewirkt wird, und die analogen Wirkungen beim lichtelektrischen Phänomen, unter eine gemeinsame Ursache zusammenfassen würde. Man wird diese Auffassung daher weiteren Arbeiten auf diesem Gebiete zunächst zugrunde legen.

Die Erklärung desjenigen Teiles der lichtelektrischen Ermüdung, welcher durch Wasserdampf veranlaßt wird, und unter Umständen, wie z. B. beim Zink, beträchtliche Werte erreichen

1) J. W. Russel, Proc. Roy. Soc. **61.** p. 424. 1897; **63.** p. 102. 1898; **64.** p. 409. 1909.

2) Sem Saeland, Ann. d. Phys. **26.** p. 899 u. **27.** p. 903 1908

kann, wäre dann auf die Frage zurückgeführt, auf welche Weise Wasserstoffsuperoxyd ermüdend wirkt. Eine analoge Frage trat auch schon bei der Ermüdung des Kupfers und Platins durch Ozon auf, für deren weitere Behandlung Hr. Hallwachs[1]) Zielpunkte entwickelt hat, über die jedoch eine experimentelle Entscheidung zurzeit noch nicht vorliegt. Unter denselben Gesichtspunkten wäre die Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds weiter zu verfolgen, was späteren Arbeiten vorbehalten bleiben muß. Da Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Ozon reichlicher gebildet wird[2]), wie ohne dessen Vorhandensein, dürfte die Möglichkeit eines Zusammenhanges der Ermüdung durch Ozon mit der Wasserstoffsuperoxydbildung in der Folge zu berücksichtigen sein. Inwieweit dabei kontaktelektrische Erscheinungen mitwirken mögen, soll weiter unten (vgl. § 7) besprochen werden.

Da bei den vorher erwähnten Versuchen des Hrn. Beil auch festgestellt worden war, daß Kohlensäure eine merkliche Wirkung hervorbringt, wurde auch deren Einfluß auf die lichtelektrische Erscheinung geprüft.

Dazu dienten zunächst Versuche mit trockener Kohlensäure, welche in einem Kippschen Apparat durch Einwirkung

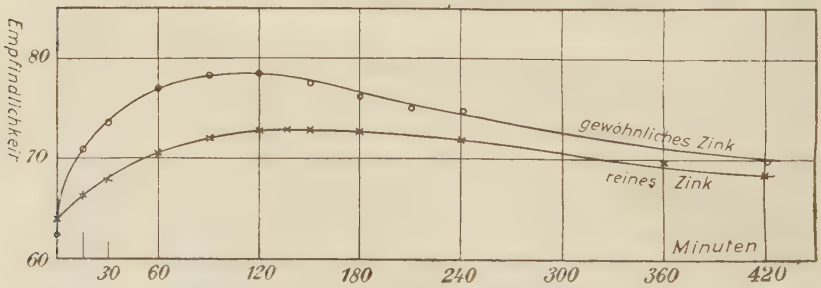

Fig. 10. Trockene Kohlensäure.[3])

von Salzsäure auf Marmor hergestellt, mit konzentrierter Schwefelsäure und über Phosphorpentoxyd getrocknet und in dem beschriebenen Glasballon bereit gestellt war. Das Ein-

1) W. Hallwachs, Ber. d. math.-phys. Kl. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig **58**. p. 388. 1906 od. Ann. d. Phys. **23**. p. 510. 1907.

2) L. Graetz, Physik. Zeitschr. **4**. p. 273. 1902—1903.

3) Ordinate verkürzt!

füllen der Kohlensäure in die Zelle geschah in derselben Weise wie bei den vorher beschriebenen Versuchen. Das Ergebnis der Beobachtungen in trockener Kohlensäure enthält Fig. 10. Man sieht, daß die Versuche im allgemeinen analog wie z. B.

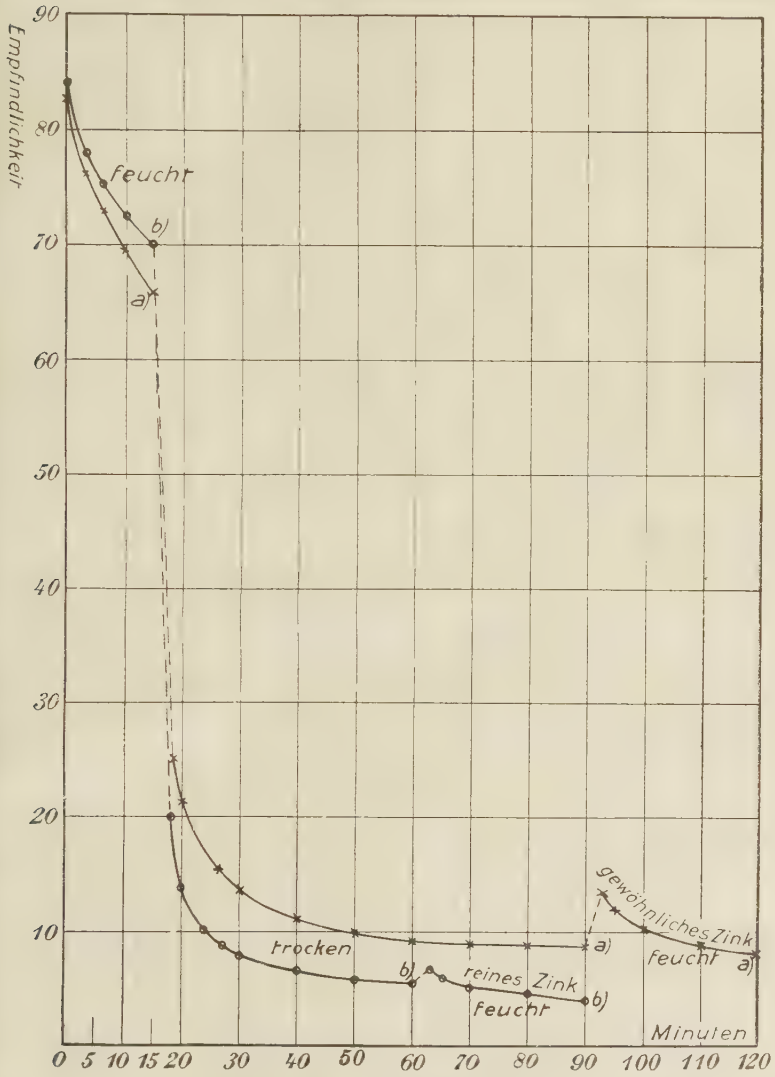

Fig. 11. Kohlensäure.

in Wasserstoff verlaufen; es treten keine Unterschiede hervor, die in Anbetracht der Fehler, die daraus entspringen, daß auch verschiedene Versuche mit demselben Objekt etwas variierende Resultate liefern, eine beträchtlichere Wirksamkeit von Kohlensäure allein als Ermüdungsagens nachweisen könnten.

In Analogie mit den Versuchen in Luft und Wasserstoff kamen auch hier Beobachtungen in feuchter und trockener Kohlensäure zur Ausführung, so zwar, daß die frisch geschabte Zinkplatte zunächst in feuchter Kohlensäure ca. $^1/_4$ Stunde untersucht, darauf die Füllung der Zelle durch trockene Kohlensäure ersetzt wurde und schließlich der Versuch wieder in feuchter Kohlensäure zu Ende lief. Die Resultate, die aus Fig. 11 ersichtlich sind, zeigen, daß in feuchter Kohlensäure eine sehr rasche Ermüdung stattfindet, die auch in der darauf zugelassenen trockenen Kohlensäure nicht wie bei den vorher untersuchten Gasen zunächst rückgängig wird, sondern sogleich weiter fortschreitet, so daß eine dauernde Änderung der Zinkoberfläche eingetreten sein muß. Eine solche findet aber, wie chemisch bekannt ist, statt; es bildet sich kohlensaures Zink, ein vermutlich lichtelektrisch wenig empfindlicher Körper.[1]) Weiterhin ist der im Vergleich zu Luft und Wasserstoff verhältnismäßig geringe Anstieg beim Wiedereinleiten von feuchter Kohlensäure beachtenswert. Die Feststellung dieser Tatsache weist darauf hin, daß die größere lichtelektrische Empfindlichkeit in feuchter gegenüber trockener Luft nicht lediglich eine Funktion des Wasserdampfes ist und kann vielleicht als Ansatzpunkt zur späteren Aufklärung dieser Tatsache dienlich werden.

Es ist noch darauf hinzuweisen, daß auch hier wieder die Änderungen der Empfindlichkeit bei reinem und gewöhnlichem Zink wesentlich gleich verlaufen, ganz im Gegensatz zu den Änderungen des Kontaktpotentiales.

Schließlich möge noch ein Blick auf das Verhältnis der Größen der lichtelektrischen Empfindlichkeit in verschiedenen Gasen geworfen werden. Eine spezielle Untersuchung in dieser

1) Versuche, welche an einer Platte von kohlensaurem Zink, das in der Natur als edler Galmei vorkommt, angestellt wurden, blieben resultatlos, da Galmei ein sehr guter Isolator ist.

Richtung lag zwar nicht im Ziel der vorliegenden Arbeit, die gelegentlichen Beobachtungen lieferten aber doch ein bemerkenswertes Ergebnis. Sie zeigen nämlich sehr starke Änderungen der Empfindlichkeit mit dem Wechsel des Gases, viel stärkere als sich nach früheren Untersuchungen vermuten ließen. Bisher war nur bekannt, daß in Kohlensäure die Empfindlichkeit etwa doppelt so groß ist, wie in Luft[1]) und in Wasserstoff etwas geringer.[2]) Sonst hatte man keinen deutlichen Unterschied gefunden, z. B. auch beim Vergleich von trockener und feuchter Luft nicht.[3])

Um die in den Figg. 6 bis 11 enthaltenen Werte miteinander vergleichen zu können, müssen sie auf dieselben Einheiten bezogen werden. Durch verschiedene Wahl der zur Platte und dem Elektrometer geschalteten Kapazitäten, sowie der verwendeten Lichtmengen hatte man es nämlich so eingerichtet, daß Ausschläge von ähnlicher Größe in den verschiedenen Fällen zur Beobachtung gelangten. Die Kapazitäten standen hierfür bei den Versuchen mit Wasserstoff, Luft, Kohlensäure im Verhältnis 1,00 : 3,09 : 7,09, wie durch lichtelektrische Vergleiche derselben Platte bei Zuschaltung der verschiedenen verwendeten Kapazitäten festgestellt wurde, ferner betrug die Lichtmenge bei allen drei Gasen im feuchten Zustande nur 54,9 Proz. von der bei den trockenen Gasen verwendeten. Dieses Verhältnis ergab sich daraus, daß bei den feuchten Gasen das Licht bis zum Durchlaufen von sechs, bei den trockenen von 10 Skt. des Elektroskops der Kontrollzelle offen blieb. Für das Skalenverhältnis 6 : 10 lieferte der Vergleich mit einem Elektrometer das oben genannte Lichtmengen- bzw. Potentialverhältnis.

1) A. Stoletow, Compt. rend. **107.** p. 91. 1888. Übereinstimmend fanden die späteren Beobachter die Empfindlichkeit in CO_2 größer, z. B. Elster u. Geitel ziemlich viel (Wied. Ann. **41.** p. 171. 1890), W. M. Varley um 15 bis 50 Proz. je nach den Verhältnissen (Phil. Trans. Lond. **202.** p. 448. 1904). Nur Breisig (Beibl. **17.** p. 60. 1893) bekam in CO_2 geringere Empfindlichkeit.

2) W. M. Varley, l. c. um 20 Proz., W. Hallwachs um 30 bis 50 Proz. (Ber. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig, math.-phys. Kl. **58.** p. 371. 1906 od. Ann. d. Phys. **23.** p. 491. 1907).

3) A. Stoletow, l. c.

Die angegebenen Daten gestatten die Reduktion der in den erwähnten Tabellen aufgeführten lichtelektrischen Empfindlichkeiten auf dieselben Einheiten. In der folgenden Tab. XII sind die so gewonnenen, nunmehr vergleichbaren Anfangswerte zusammengestellt. Die Tabelle zeigt außerordentlich große

Tabelle XII.

Gas	Aus Figur	Auf gleiche Einheiten reduzierte Empfindlichkeit		Relative Empfindlichkeit (Wasserstoff = 1) Mittel aus gewöhnlichem u. reinem Zink
		gew. Zink	reines Zink	
Wasserstoff trocken .	9	19,7	20,1	1,00
Wasserstoff feucht[1]) .	8	47,4	53,5	2,52
Luft trocken	7	58,3	59,0	2,94
Kohlensäure trocken .	10	143	147	7,3
Luft feucht	6	156	169	8,1
Kohlensäure feucht .	11	346	351	17,4

Verschiedenheit der lichtelektrischen Empfindlichkeit in den untersuchten Gasen; diese durchläuft in der Tat das Intervall von 1 bis 17. Fragt man, welche Unterschiede in den Versuchsbedingungen gegenüber anderen Beobachtern solche Verschiedenheiten zutage treten lassen konnten, so ergibt sich, daß in der vorliegenden Arbeit durch die Anwendung geeigneter Reservoire und des Schliffs bei der Zelle, der Zeitaufwand für das Füllen der Zellen sehr stark herabgesetzt worden ist, nur noch 3 Minuten betrug, trotzdem die Füllung aber nicht durch bloßes Verdrängen des vorherigen Gases, sondern unter Anwendung von Evakuieren stattfand. Die Platten hatten also keine Zeit zu erheblicher Ermüdung. Hätte der Füllprozeß längere Zeit beansprucht, so wären in den feuchten Gasen die Empfindlichkeiten stark gesunken, in den trockenen aber gestiegen gewesen, ihre Unterschiede hätten sich somit verwischt.

1) Der Feuchtigkeitsgehalt betrug etwa 70 bis 80 Proz. (vgl. p. 31). Daß die großen Werte in den feuchten Gasen nicht etwa durch Schwächung der Isolation bewirkt werden, wurde durch Kontrollversuche, welche die Isolation als unverändert erwiesen, sichergestellt.

Die Versuche zeigen im Verein mit denen über den zeitlichen Verlauf, daß die lichtelektrische Empfindlichkeit „in verschiedenen Gasen“ in erster Linie von der Absorption der Gase durch die Platten abhängt. Der Einfluß von Wasserdampf macht sich dabei durch zwei verschiedene Prozesse geltend. Zunächst steigert Wasserdampf die Empfindlichkeit auf etwa das $2^1/_2$fache ihrer Stärke im trockenen Gas, dann aber gibt er zu weiter folgender starker Ermüdung Veranlassung. Diese wird vermutlich einer Umsetzung des Wassers verdankt, die gebildete Substanz kann indessen durch das Auspumpen, außer bei Kohlensäure, wieder großenteils entfernt werden. Letzteres folgt daraus, daß nach Wiedereinführung des trockenen Gases die Empfindlichkeit Werte annimmt, welche derjenigen bei der direkten Untersuchung in trockenen Gasen entsprechen, sie eher überschreiten als dahinter zurückbleiben. Es würden nämlich dem Anfangs- und dem Höchstwert für trockene Luft nach vorherigem Verweilen in feuchter, für die sich aus Fig. 6 die Zahlen 39,9 und 50,6 ergeben, die aus Fig. 7 für von vornherein trockene Luft, unter Reduktion auf gleiche Einheiten zu berechnenden Werte 31 und 44,4 entsprechen. In analoger Weise sind für Wasserstoff (vgl. Fig. 8) die Zahlen 33,4 und 42,3 mit den aus Fig. 9 zu erhaltenden 32 und 41 zu vergleichen. Bei Kohlensäure wird, wie schon früher erwähnt, offenbar ein nicht wieder einfach entfernbarer, wenig lichtelektrisch empfindlicher Körper, kohlensaures Zink, gebildet. Nach dem Einführen von trockener Kohlensäure an Stelle der feuchten, liefert Fig. 11 den Wert 25,0 und die Empfindlichkeit fällt sofort weiter, während man in von vornherein trockener Kohlensäure 34,6 (aus Fig. 10 auf gleiche Einheiten reduziert) bzw. den Höchstwert 43,4 erhalten hätte, so daß also das vorherige Verweilen in feuchter Kohlensäure eine um 28 Proz. gegen den Anfangs- und 42 Proz. gegen den Höchstwert in trockener Kohlensäure verminderte Empfindlichkeit liefert.

§ 7. Lichtelektrische Ermüdung und Kontaktpotential.

Zur Erklärung der lichtelektrischen Ermüdung hat man als mögliche Ursache auch die Bildung elektrischer Doppelschichten durch den lichtelektrischen Vorgang selbst heran-

gezogen.[1]) Nun war aber der Nachweis erbracht worden, daß das Licht selbst keine ermüdende Wirkung auf die Platte ausübt, wenn nicht etwa gelegentlich sekundär durch Ozonbildung, ein Nachweis, welcher auch neueren entgegengesetzten Resultaten (Aigner) am Zink gegenüber durch die vorliegende Arbeit speziell für dieses Metall unter Feststellung der bei jenen Resultaten unterlaufenden Irrtümer geliefert ist. Somit ließ und läßt sich diese Erklärungsmöglichkeit nicht länger halten. Wohl hätte man aber denken können, daß durch eine Änderung des Kontaktpotentiales auch eine Änderung der lichtelektrischen Empfindlichkeit bedingt werde. Hr. Hallwachs[2]) hat indessen durch eine eingehende Untersuchung gezeigt, daß bei Kupfer, Kupferoxyd und Platin, wo Abnahmen des Kontaktpotentiales bis zu $^1/_8$ Volt vorkamen, nach den Geschwindigkeitskurven des Hrn. Lenard[3]) zu urteilen, höchstens für 20 bis 30 Proz. Ermüdung diese Erklärungsweise in Frage kommen kann.

Beim Zink sind nun die Variationen des Kontaktpotentiales unter Umständen viel größer, sie sollten also hier, wenn sie überhaupt die lichtelektrischen Erscheinungen direkt beeinflussen, stärkere Wirkungen ausüben können. Die Wahrnehmung, daß in vieler Beziehung Einflüsse auf die Kontaktpotentiale und die lichtelektrische Empfindlichkeit parallel laufen, legten die Vermutung einer direkten Einwirkung der ersteren auf die letztere zwar gelegentlich immer wieder nahe, trotzdem entschieden die Versuche, die im folgenden mitzuteilen sind, in entgegengesetzter Richtung. Es werden zwar beide Erscheinungen vielfach durch dieselben Faktoren beeinflußt, aber es kann die Kontaktpotentialänderung nicht als eine wesentlichere Ursache der lichtelektrischen Ermüdung angesehen werden.

Der Nachweis hierfür benutzt einige beträchtlichere Änderungen des Kontaktpotentiales bzw. seines Verlaufes, welche eintreten, wenn man vom gewöhnlichen zum reinen Zink übergeht. Es ließ sich zeigen, daß diesen bei der licht-

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 8. p. 197. 1902 u. 28. p. 487. 1909.
2) W. Hallwachs, Ber. d. math.-phys. Kl. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig 58. p. 348. 1906 od. Ann. d. Phys. 23. p. 467. 1907.
3) P. Lenard, Ann. d. Phys. 8. p. 149—198. 1902, Taf. I, Fig. 2.

elektrischen Wirkung keine oder entgegengesetzte Änderungen entsprechen, wie im folgenden gezeigt werden soll.

Einer der hierzu dienenden Versuche bestand darin, daß eine reine und eine gewöhnliche Zinkplatte am gleichen Tage im selben Raume 40 Minuten frei auf dem Tisch liegend ermüdeten, während das eine Mal der Verlauf des Kontaktpotentiales von Hrn. Beil, das andere Mal derjenige der lichtelektrischen Empfindlichkeit vom Verfasser bestimmt wurde. Das Ergebnis dieser Vergleichung ist in Tab. XIII dargestellt.[1])

Tabelle XIII.

Minuten	Kontaktpotential in Volt	Abnahme des Kontaktpot. in Volt	Minuten	Lichtelektrische Empfindlichkt.	Prozentuale Ermüdung
		a) Reines Zink			
0	0,95	0	0	87,9	0
20	0,84	0,11	20	62,0	29,5
40	0,80	0,15	40	57,9	34,1
		b) Gewöhnliches Zink			
0	0,92	0	0	82,4	0
20	0,62	0,30	20	56,1	31,9
40	0,50	0,42	40	50,4	39,3

Aus ihr ergibt sich, daß das Kontaktpotential in 40 Minuten beim reinen Zink nur um 0,15 Volt, beim gewöhnlichen dagegen um 0,42 Volt abnimmt, die Änderung ist also beim reinen Zink fast nur $^1/_3$ so stark wie beim gewöhnlichen. Dagegen verhält sich hinsichtlich der lichtelektrischen Ermüdung gewöhnliches Zink fast gleich wie reines. Wenn die 0,27 Volt Potentialänderung die lichtelektrische Ermüdung so wenig beeinflussen, so können die 0,15 Volt auch nur einen verschwindenden Einfluß haben. Während Hr. Hallwachs bei Kupfer und Platin nur $^1/_8$ Volt Variation zur Verfügung hatte, kommt hier das Dreifache zur Ausnützung, und trotzdem hat dies keinen erheblicheren Einfluß. Ein klein wenig stärker ist ja die lichtelektrische Ermüdung bei gewöhnlichem

1) Über die Bestimmung der Kontaktpotentiale vgl. H. Beil, Über Variationen des Kontaktpotentials, Diss. Rostock 1909; Ann. d. Phys. **31**. p. 849. 1910.

Zink, und das mag immerhin dem Wirken der Kontaktpotentialdifferenz zugeschrieben werden, daß aber die Änderung der letzteren die Ursache der Ermüdung überhaupt oder auch nur eine wesentlichere Ursache sein könnte, ist nach diesen Versuchen ausgeschlossen.

Daß die Kontaktpotentialänderungen die lichtelektrische Ermüdung nicht erklären, folgt ferner aus den Versuchen des § 6. Es ist dort in den einzelnen Fällen bereits immer darauf hingewiesen worden, daß reines und gewöhnliches Zink nur ganz geringfügige Unterschiede bezüglich des Einflusses verschiedener Gase auf den Verlauf der lichtelektrischen Wirkung zeigen. Aus der erwähnten Arbeit des Hrn. Beil geht aber hervor, daß beide Zinksorten kontaktelektrisch sich unter den verschiedenartigen, dort verwendeten, äußeren Einflüssen durchweg recht verschieden verhalten. Als Beispiel hierfür möge das folgende dienen. Hr. Beil verglich den Verlauf des Kontaktpotentials einer Zinkplatte in trockener mit dem in feuchter Luft; dabei waren die Gase in einem größeren Gefäß (3—4 Liter) enthalten, und der Versuch wurde sowohl mit reinem als mit gewöhnlichem Zink ausgeführt. Die folgende Tab. XIV gibt die Resultate. In trockener Luft verhalten

Tabelle XIV.

Trockene ruhige Luft			Feuchte ruhige Luft		
Minuten	Kontaktpotential in Volt	Abnahme des Kontaktpot. in Volt	Minuten	Kontaktpotential in Volt	Abnahme des Kontaktpot. in Volt
a) Reines Zink					
0	0,87	0	0	0,86	0
45	0,82	0,05	45	0,65	0,21
90	0,78	0,09	90	0,62	0,24
180	0,76	0,11	180	0,59	0,27
b) Gewöhnliches Zink					
0	0,79	0	0	0,83	0
45	0,74	0,05	45	0,56	0,27
90	0,70	0,09	90	0,45	0,38
180	0,69	0,10	180	0,38	0,45

sich die beiden Zinkarten gleich, in feuchter Luft entspricht einer Potentialerniedrigung des gewöhnlichen Zinks um 0,45 Volt eine solche des reinen Zinks um nur 0,27 Volt; erstere ist also $^5/_3$ mal so groß wie letztere. Dem gegenüber verläuft aber die lichtelektrische Ermüdung in feuchter Luft für beide Zinksorten fast ganz gleich, wie ein Blick auf Fig. 6 lehrt. Ein analoges Resultat wie dieses Beispiel liefert auch der Vergleich anderer Fälle.

Wie im vorigen die Verschiedenheit im Einfluß des Mediums, so kann auch diejenige der Reinigungsweise der Oberflächen der Platten zum Nachweis der wesentlichen Unabhängigkeit der lichtelektrischen Ermüdung von Kontaktpotentialänderungen dienen. Schmirgeln und Schaben kam sowohl im Laufe dieser Arbeit als auch bei derjenigen des Hrn. Beil zur Anwendung. Für das Kontaktpotential liefert nun Schmirgeln ganz regelmäßig einen erheblich höheren Wert wie Schaben und zwar um 0,2—0,5 Volt (wie sich aus Tab. I der Arbeit des Hrn. Beil ergibt). Lichtelektrisch sind aber die geschabten Platten etwa um $^1/_6$ empfindlicher wie die geschmirgelten (vgl. § 3, Tab. I). Wenn nun das Kontaktpotential einen ausschlaggebenden Einfluß hätte, so müßten seinem höheren Wert, entsprechend der dadurch veranlaßten Förderung des Weggehens der Elektronen, die größere lichtelektrische Empfindlichkeit entsprechen, was aber dem tatsächlichen Verhalten durchaus widerspricht. Weiterhin ist aber die lichtelektrische Ermüdung einer geschmirgelten Platte, wie aus Fig. 3 (§ 3) hervorgeht, etwa gerade doppelt so stark wie die einer geschabten. Es müßte also, wenn die zeitliche Erniedrigung des Kontaktpotentials die Ermüdung bewirken sollte, diese Erniedrigung bei geschmirgeltem Zink größer sein wie bei geschabtem. Dies ist aber nicht der Fall, vielmehr sind die Kontaktermüdungen für beide Zinke wesentlich gleich, wie aus der diesbezüglichen Tab. I des Hrn. Beil hervorgeht.

Das Ergebnis dieses Paragraphen ist also, daß die Wirkung von Potentialvariationen der Oberflächen auf die lichtelektrische Empfindlichkeit nur ganz gering sein kann. Dies liefert einerseits eine Bestätigung des von Hrn. Hallwachs[1]) aus seinen

1) W. Hallwachs, Ber. d. math.-phys Kl. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig **58.** p. 362. 1906 od. Ann. d. Phys. **23.** p. 482. 1907.

Versuchen am Kupfer und Platin hergeleiteten Resultates, daß die Hauptursache der lichtelektrischen Ermüdung nicht in der Ausbildung oder Änderung elektrischer Doppelschichten besteht. Wenn derselbe andererseits noch die Eventualität offen lassen mußte, daß Bildung von Doppelschichten als Nebenursache, welche schwache Ermüdung um höchstens 20—30 Proz. veranlaßt, mitwirken möge, so lassen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit dieser Eventualität nur noch einen sehr geringen Spielraum.

Da die Änderungen des Kontaktpotentials, wenn man sich das letztere in einer Doppelschicht bestehend denkt, deren äußere Belegung im Gas liegt, doch unbestreitbar einen Einfluß auf die lichtelektrische Empfindlichkeit haben müßten, so weist der Nichteinfluß darauf hin, daß der die Ausbildung des Kontaktpotentials bewirkende Vorgang noch andere entgegengesetzte Wirkungen[1]) auf die lichtelektrische Erscheinung haben muß. Man könnte daran denken, daß ein Vorgang, welcher das Kontaktpotential hebt und damit die lichtelektrische Empfindlichkeit steigert, zugleich eine Vermehrung der Elektronenabsorption im Gefolge hätte, die dann jene wieder verminderte.

§ 8. Zusammenfassung der Resultate.

1. Das Resultat neuerer Versuche des Hrn. Aigner, bei Zinkplatten bilde Belichtung eine Ursache der lichtelektrischen Ermüdung, trifft nicht zu, beruht vielmehr auf unvollständiger Versuchsanordnung. Nach deren Verbesserung findet sich, daß Zink keine Ausnahme für die von Hrn. Hallwachs festgestellte Unabhängigkeit jener Ermüdung von der Belichtung liefert. Lichtwirkung kommt nur sekundär in Betracht, insofern bei großer ultravioletter Lichtstärke in der umgebenden Luft Ozon gebildet wird, welches dann seinerseits Ermüdungswirkungen ausüben kann.

2. Das Resultat des Hrn. Aigner, die lichtelektrische Ermüdung weise bei Zink keinen Gefäßeinfluß auf, trifft nicht zu, beruht vielmehr auf der Wahl von Formen der zu vergleichenden Gefäße, welche keinen merklichen Unterschied im

1) W. Hallwachs, l. c. p. 361 bzw. 481.

Gefäßeinfluß veranlassen können. Stärkere Variation der Gefäßgrößen stellte den Gefäßeinfluß beim Zink einwandfrei fest.

3. In Luft befindliches Zink erleidet im Gegensatz zu Kupfer durch die Einwirkung der Luftfeuchtigkeit stärkere lichtelektrische Ermüdung, bei welcher indessen der Luftsauerstoff nicht mitwirkt, da in feuchtem Wasserstoff die gleiche Ermüdung auftritt, eine Tatsache, die dadurch bestätigt wird, daß sich Zink in trockenem Sauerstoff genau so verhält wie in trockener Luft. Die durch Wasserdampf bewirkte Ermüdung wird in trockener Luft oder Wasserstoff wieder größtenteils rückgängig, welcher Umstand einige Eventualitäten für die ermüdende Wirkung des Wasserdampfes ausschließt, insbesondere die, daß die letztere auf einer chemischen Veränderung des Metalles beruht. Es liegt die Vermutung nahe, daß Wasserstoffsuperoxydbildung mit im Spiele ist.

4. Die am Kupfer gefundene bedeutende Ermüdungswirkung des Ozons tritt auch beim Zink auf. Pumpt man das Ozon wieder weg, so steigt die Empfindlichkeit an, z. B. von den im Ozon eintretenden 18 Proz. der Anfangsempfindlichkeit in Luft auf 75 Proz. der Empfindlichkeit in letzterer, unter Berücksichtigung der auch in Luft inzwischen eintretenden Ermüdung (vgl. Tab. IX). Analoges tritt bei ozonisiertem Sauerstoff ein. Daß die Ermüdung im Ozon etwa nicht diesem, sondern gleichzeitig vielleicht gebildeten Stickstoffoxyden zuzuschreiben sei, wurde durch diesbezügliche Versuche ausgeschlossen.

5. Das Resultat des Vergleiches der lichtelektrischen Empfindlichkeit in verschiedenen Gasen hängt sehr stark von der Schnelligkeit im Umfüllen der Gase ab. Obwohl dabei dreimal ausgepumpt wurde, ließ sich die Umfüllzeit unter Anwendung geeigneter Einrichtungen auf 3 Minuten herabdrücken. Die Größe der Anfangswerte der lichtelektrischen Empfindlichkeit in verschiedenen Gasen hatte dann eine nach den bisherigen Versuchen nicht zu erwartende Verschiedenheit. Den kleinsten Wert erhält man mit trockenem Wasserstoff, den größten, das 17fache von dem in Wasserstoff, bei feuchter Kohlensäure, trockene Luft ergab etwa das Dreifache, feuchte Luft das Achtfache von Wasserstoff. Vorheriges Verweilen

in den feuchten Gasen drückt die nachher zu erhaltende lichtelektrische Empfindlichkeit in den trockenen Gasen bei Wasserstoff und Luft nicht herab, erhöht sie eher etwas, bei Kohlensäure indessen schwächt es um 30—40 Proz.

6. Änderungen des Kontaktpotentials, die beim Zink bedeutende Werte, bis zu 0,5 Volt, erreichen, haben keinen oder nur sehr geringen Einfluß auf die lichtelektrische Empfindlichkeit, eine Zurückführung der lichtelektrischen Ermüdung auf dieselben ist nicht möglich.

7. Die Reinigung der Zinkoberflächen durch Schaben ist für lichtelektrische Untersuchungen derjenigen durch Abschmirgeln vorzuziehen, da sie erstens höhere Konstanz der lichtelektrischen Anfangsempfindlichkeit und zweitens geringere Ermüdung liefert.

Für die Anregung zur vorliegenden Arbeit sowie die mir während der Dauer meiner Untersuchungen in reichstem Maße zuteil gewordene vielseitige Belehrung und gütige Unterstützung spreche ich meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Geheimrat Prof. Dr. Hallwachs meinen herzlichsten Dank aus. Seinem Assistenten, Hrn. Privatdozent Dr. Dember, danke ich ebenfalls verbindlichst für die liebenswürdige Hilfe bei meiner Arbeit.

Hrn. Prof. Dr. Heydweiller bin ich für die gütige Übernahme des Referates zu Danke verpflichtet.

Dresden, Physik. Inst. d. Kgl. Techn. Hochschule, Mai 1909.

Lebenslauf.

Am 16. April 1886 wurde ich, Walter Erich Ullmann, zu Dresden geboren als Sohn des städtischen Lehrers Richard Ullmann und seiner Ehefrau Selma geb. Poppe. Nach dreijährigem Besuch der VIII. Bürgerschule in Dresden absolvierte ich am selben Orte das städtische Gymnasium zum heiligen Kreuz, an welchem ich Ostern 1904 das Reifezeugnis erhielt.

Hierauf studierte ich Mathematik und Physik, und zwar während des Sommersemesters 1904 an der Universität Freiburg i/Br., darauf bis Ostern 1909 an der Kgl. Technischen Hochschule zu Dresden und im Sommersemester 1909 an der Universität Rostock.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren:

Himstedt, Lüroth, Seith, Willgerodt in Freiburg;
Disteli, Grübler, Hallwachs, Helm, Krause, Pattenhausen, Rohn, Schultze, Stern, Toepler, Walzel in Dresden;
Heydweiller, Staude, Weber in Rostock.

Allen meinen verehrten Lehrern, besonders aber den Herren Geh. Hofrat Prof. Dr. Hallwachs und Geh. Hofrat Prof. Dr. Krause spreche ich für meine Förderung meinen herzlichsten Dank aus.